

Synthese, Strukturen und Reaktivitäten Polyvalenter Iod(V)-Verbindungen

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

André Wenda

aus Oberhausen

Tag der Einreichung: 10.02.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.2010

Referent: Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn

Korreferent: Prof. Dr. Matthias Epple

Vorsitzender: Prof. Dr. K. Molt

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Dezember 2004 bis
Dezember 2007 unter Anleitung von **Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn**
im Fach Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
durchgeführt.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer
als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle wörtlich und sinngemäß aus
veröffentlichten Schriften entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Die
Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität
eingereicht.

Duisburg, den _____

Unterschrift _____

Danksagung

Ich möchte meinen Dank all denen aussprechen, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit möglich gemacht haben.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Frohn danke ich für die interessante Aufgabenstellung.

Herrn Prof. Dr. M. Eppele danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. U. Flörke (Universität Paderborn), Herrn Dipl.-Ing. D. Bläser (Universität Duisburg-Essen (Campus Essen)) und Herrn Prof. Dr. R. Boese (Universität Duisburg-Essen (Campus Essen)) gilt mein Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danke ich Frau B. Römer. Bei Herrn Priv. Doz. H. Beckers (Universität Wuppertal) und Herrn Dr. X. Zeng (Universität Wuppertal) möchte ich mich für die Unterstützung bei den quantenmechanischen Berechnungen bedanken.

Allen Mitarbeitern des Fachgebietes, insbesondere V. Bilir, M. Hirschberg, K. Koppe, P. Barthen, B. Hansen, A. Abo-Amer und V. V. Bardin, möchte ich in zweifacher Hinsicht danken: Zum einen für die Diskussionsbereitschaft, aus der oft neue Ideen hervorgegangen sind, und zum anderen für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft, die sehr zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben.

„Der Anfang ist die Hälfte des Ganzen.“

Aristoteles

Für Barbara & Marie Johanna

Abkürzungsverzeichnis

aHF	Fluorwasserstoff, wasserfrei
AlkO	Alkoxygruppe
Alk	Alkylgruppe
Ar, Aryl	teil- oder perfluorierte Arylgruppe
ax	axial
äq	äquatorial
BF1	Messfrequenz (Basisfrequenz)
CCD	Charge-Coupled Device
δ	Chemische Verschiebung
3Z-4E	Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung
Δ	Differenz
\varnothing_a	Außendurchmesser
\varnothing_i	Innendurchmesser
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
Et₂O	Diethylether
FV	Feinvakuum (ca. 0,03 hPa)
<i>o</i>-F	Fluoratom in <i>ortho</i> -Position
<i>m</i>-F	Fluoratom in <i>meta</i> -Position
<i>p</i>-F	Fluoratom in <i>para</i> -Position
$\Delta\nu_{1/2}$	Halbwertsbreite
i.ph.	in phase
i.p.	in plane
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
KW	Kohlenwasserstoffe
<i>J</i>	Skalare Kopplungskonstante in Hz
min	Minute(n)
MO	Molekülorbital
n. b.	nicht bestimmt
Nd-YAG	Neodym: Yttrium-Aluminium-Granat
o.o.ph.	out of phase
o.o.p.	out of plane

Pnic	Pniktid(e)
Smp.	Schmelzpunkt in °C
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
ν_s	symmetrische Valenzschwingung
ν_{as}	asymmetrische Valenzschwingung
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung
δ_{as}	asymmetrische Deformationsschwingung
δ_{sciss}	Deformationsschwingung (Scherschwingung)
SR	Standardreferenz
h	Stunde(n)
d	Tag(e)
Teflon® FEP	Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer, $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)\text{F})_m]_x$
Teflon® PFA	Tetrafluorethylen(perfluoralkoxytrifluorethylen)-Blockcopolymer, $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2\text{C}(\text{OR}_f)\text{F})_m]_x$
Teflon® PTFE	Poly(tetrafluorethylen), $(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_x$
VB	Valence-Bond-Modell
φ	Volumenanteil in %
Vol.-ppm	Volumen-ppm
VSEPR	Valence-Shell-Electron-Repulsion-Modell

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung</i>	1
1.1	Iod(V)-Verbindungen, anorganische Stammverbindungen und organische Derivate	1
1.1.1	Iodpentafluorid	1
1.1.2	Iod(V)fluoridoxide	3
1.1.3	Organoiod(V)fluoride	4
1.1.4	Organoiod(V)fluoridoxide	7
1.1.5	Salze mit Iod(V)-Kationen	8
2	<i>Aufgabenstellung</i>	11
3	<i>Diskussion</i>	13
3.1	Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid	13
3.2	Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid	15
3.2.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-FC ₆ H ₄ IF ₄ und 3-FC ₆ H ₄ IF ₄	20
3.3	Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2- und 3-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid	26
3.3.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-FC ₆ H ₄ IOF ₂ und 3-FC ₆ H ₄ IOF ₂	29
3.4	Bis(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	37
3.4.1	Synthese von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	38
3.4.1.1	Versuche zur Abtrennung des Nebenproduktes [(C ₆ F ₅) ₂ I][BF ₄]	40
3.4.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	45
3.4.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]·CH ₂ Cl ₂	50
3.4.4	Thermische Stabilität von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]·CH ₂ Cl ₂ in CH ₃ CN-Lösung	54
3.4.5	Thermische Stabilität von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]·CH ₂ Cl ₂ in aHF-Lösung	55
3.4.6	Ausgewählte Reaktivitäten von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	57
3.4.6.1	[(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄] als oxidatives Fluorierungsmittel	57
3.4.6.1.1	Reaktion mit Pnic(C ₆ F ₅) ₃ (Pnic = P, As, Sb, Bi) in CH ₃ CN	57
3.4.6.1.2	Fluoraddition an C ₆ F ₅ I in CH ₃ CN	59

3.4.6.1.3	Versuchte Fluoraddition an C_6F_5I in aHF	60
3.4.6.1.4	Fluoraddition an 4- FC_6H_4I in CH_3CN	61
3.4.6.1.5	Versuch der Fluoraddition an I_2 in CH_3CN	61
3.4.6.2	Versuche zur Fluorsubstitution in der IF_2 -Einheit von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	62
3.4.6.2.1	Versuche zur Fluor-Cyano-Substitution mit $(CH_3)_3SiCN$	62
3.4.6.2.2	Versuche zur Fluor-Chlor-Substitution mit $(CH_3)_3SiCl$	65
3.4.6.2.3	Fluor-Alkoxy-Substitution mit CH_3OH , C_2H_5OH und CF_3CH_2OH	67
3.4.6.3	Anionenmetathese bei $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	71
3.4.6.3.1	Die Metathesereaktion mit $K[C_6F_5BF_3]$	71
3.4.6.3.2	Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ in CH_3CN -Lösung	71
3.4.6.4	Reaktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit CsF	73
3.5	Di(fluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborate: Synthese, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	76
3.5.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ und $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$	80
3.5.2	Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ mit 4- $FC_6H_4BF_2$	87
3.5.3	Ausgewählte Reaktivitäten von $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$	87
3.5.3.1	$[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ als oxidatives Fluorierungsmittel	88
3.5.3.1.1	Reaktion mit $Pnic(C_6F_5)_3$ ($Pnic = P, As, Sb, Bi$) in CH_3CN	88
3.5.3.1.2	Fluoraddition an C_6F_5I in CH_3CN	89
3.5.3.1.3	Fluoraddition an 4- FC_6H_4I in CH_3CN	89
3.6	Diaryliodosyl(V)tetrafluoroborate: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	90
3.6.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IO][BF_4] \cdot CH_3CN$	94
4	<i>Experimenteller Teil</i>	98
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen zu den Arbeitsmethoden	98
4.2	Analysen- und Charakterisierungsmethoden	99
4.2.1	Multi-NMR-Spektroskopie	99
4.2.2	Raman-Spektroskopie	101
4.2.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	102
4.2.4	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	102
4.2.5	DFT Berechnungen	103

4.3	Eingesetzte Chemikalien: Herkunft, Reinheit, Vorbehandlung	104
4.3.1	Chemikalien aus dem Laborbestand	104
4.3.2	Chemikalien aus kommerziellen Quellen	104
4.3.3	Verwendete Lösemittel	106
4.3.4	Synthese von Ausgangsverbindungen	107
4.3.4.1	Synthese von Antimontrichlorid	107
4.3.4.2	Synthese von Tris(pentafluorphenyl)stiban	107
4.3.4.3	Synthese von Tris(pentafluorphenyl)bismutan	109
4.3.4.4	Synthese von Iodpentafluorid	111
4.3.4.5	Synthese von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid	113
4.3.4.6	Synthese von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid	115
4.3.4.7	Synthese von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid	117
4.3.4.8	Synthese von 2-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid	120
4.3.4.9	Synthese von 3-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid	122
4.3.4.10	Synthese der Pentafluorphenylboronsäure	123
4.3.4.11	Synthese von Kaliumpentafluorphenyltrifluorborat	125
4.3.4.12	Synthese von Tetra- <i>n</i> -butylammoniumpentafluorphenyltrifluorborat	126
4.3.4.13	Synthese von Pentafluorphenyldifluorboran	127
4.3.4.14	Synthese von 4-Fluorphenyldifluorboran	128
4.4	Bis(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluorborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	131
4.4.1	Synthese von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	131
4.4.1.1	Untersuchung der Reaktivität von $C_6F_5IF_4$ mit $C_6F_5BF_2$ bei $-40\text{ }^{\circ}C$	133
4.4.1.2	Versuche zur Abtrennung des Nebenproduktes $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$	133
4.4.2	NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an CH_2Cl_2 in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot n\text{ }CH_2Cl_2$	135
4.4.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$	136
4.4.4	Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in CH_3CN -Lösung	136
4.4.5	Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in aHF-Lösung	137
4.4.6	Ausgewählte Reaktivitäten von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	138
4.4.6.1	$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ als oxidatives Fluorierungsmittel	138
4.4.6.1.1	Reaktion mit $M(C_6F_5)_3$ ($M = P, As, Sb, Bi$) in CH_3CN	138
4.4.6.1.2	Fluoraddition an C_6F_5I in CH_3CN	142
4.4.6.1.3	Versuch der Fluoraddition an C_6F_5I in aHF	142

4.4.6.1.4	Fluoraddition an 4-FC ₆ H ₄ I in CH ₃ CN	144
4.4.6.1.5	Versuch der Fluoraddition an I ₂ in CH ₃ CN	144
4.4.6.2	Versuche zur Fluorsubstitution in der IF ₂ -Einheit von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	146
4.4.6.2.1	Versuch der Fluor-Cyano-Substitution mit (CH ₃) ₃ SiCN	146
4.4.6.2.2	Versuch der Fluor-Chlor-Substitution mit (CH ₃) ₃ SiCl	149
4.4.6.2.3	Fluor-Alkoxy-Substitution mit CH ₃ OH	150
4.4.6.2.4	Fluor-Alkoxy-Substitution mit CH ₃ CH ₂ OH	153
4.4.6.2.5	Fluor-Alkoxy-Substitution mit CF ₃ CH ₂ OH	155
4.4.6.3	Anionenmetathese bei [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	157
4.4.6.3.1	Metathesereaktion mit K[C ₆ F ₅ BF ₃]	157
4.4.6.3.2	Thermische Stabilität von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][C ₆ F ₅ BF ₃] in CH ₃ CN-Lösung	158
4.4.6.4	Reaktion von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄] mit CsF	159
4.5	Bis(pentafluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	160
4.5.1	Synthese von [(C ₆ F ₅) ₂ IO][BF ₄]	160
4.5.1.1	Reaktion von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄] mit H ₂ O	160
4.5.1.2	Reaktion von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄] mit ((CH ₃) ₃ Si) ₂ O	161
4.5.1.3	NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an CH ₃ CN in [(C ₆ F ₅) ₂ IO][BF ₄]·n CH ₃ CN	162
4.6	4-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	164
4.6.1	Synthese von [4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	164
4.6.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	165
4.6.3	Umsetzung von C ₆ F ₅ IF ₄ mit 4-FC ₆ H ₄ BF ₂	166
4.6.4	Ausgewählte Reaktivitäten von [4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	167
4.6.4.1	[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄] als oxidatives Fluorierungsmittel	167
4.6.4.1.1	Reaktion mit M(C ₆ F ₅) ₃ (M = P, As, Sb, Bi) in CH ₃ CN	167
4.6.4.1.2	Fluoraddition an C ₆ F ₅ I in CH ₃ CN	170
4.6.4.1.3	Fluoraddition an 4-FC ₆ H ₄ I in CH ₃ CN	171
4.7	4-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	172
4.7.1	Synthese von [4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IO][BF ₄]	172

4.7.1.1	Reaktion von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	172
4.8	3-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	174
4.8.1	Synthese von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	174
4.8.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	176
4.8.3	Thermische Stabilität in CH_3CN -Lösung	177
4.9	3-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften	178
4.9.1	Synthese von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	178
4.9.1.1	Reaktion mit H_2O	178
4.9.1.2	Reaktion mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	180
4.9.1.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	181
4.10	2-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	182
4.10.1	Synthese von $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	182
4.11	2-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	184
4.11.1	Synthese von $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	184
4.11.1.1	Reaktion mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$	184
4.12	Di(4-fluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	187
4.13	Di(4-fluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften	189
5	<i>Zusammenfassung</i>	192
6	<i>Literatur</i>	196
7	<i>Anhang</i>	205
7.1	Abbildungsverzeichnis	205
7.2	Tabellenverzeichnis	208

7.3	Kristallographischer Anhang	215
7.3.1	2-FC ₆ H ₄ IF ₄	215
7.3.2	3-FC ₆ H ₄ IF ₄	218
7.3.3	2-FC ₆ H ₄ IOF ₂	222
7.3.4	3-FC ₆ H ₄ IOF ₂	226
7.3.5	[(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]·CH ₂ Cl ₂	229
7.3.6	[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	232
7.3.7	[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]·0,5 CH ₂ Cl ₂ (Modifikation a)	238
7.3.8	[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄] (Modifikation b)	241
7.3.9	[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IO][BF ₄]·CH ₃ CN	247

1 **Einleitung**

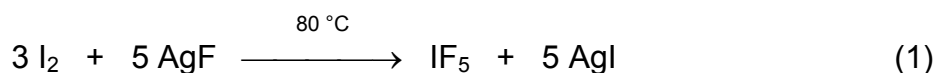
1.1 **Iod(V)-Verbindungen, anorganische Stammverbindungen und organische Derivate**

1.1.1 **Iodpentafluorid**

Als Interhalogenverbindungen werden Verbindungen vom Typ XY, XY₃, XY₅ und XY₇ bezeichnet, wobei X ein schweres und Y ein leichtes Halogenatom darstellt. Bei den Interhalogenverbindungen vom Typ XY₅ existieren ausschließlich nur Fluoride, also Chlor-, Brom- und Iodpentafluorid.

Als Iod(V)-Stammverbindungen können Iodpentafluorid und Diiodpentoxid angesehen werden. Formal lassen sich durch den sukzessiven Ersatz von Fluoratomen in Iodpentafluorid die meisten Iod(V)-Derivate darstellen.

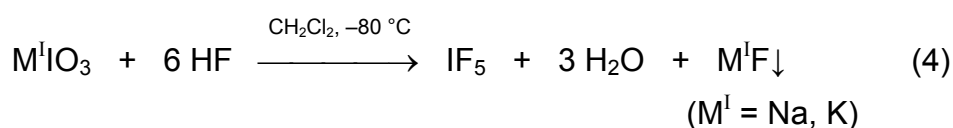
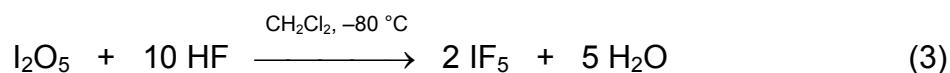
Iodpentafluorid wurde bereits 1862, also vor der Entdeckung von elementarem Fluor^[1], von Kämmerer dargestellt, konnte aber nicht als solches identifiziert werden. Kämmerer glaubte fälschlicherweise, durch die Disproportionierungsreaktion von elementarem Iod mit Silberfluorid „reines Fluorgas“ hergestellt zu haben^[2]. Neun Jahre später gelang es Gore, die Reaktion richtig zu beschreiben^[3] (Gl. 1).



1891 publizierte Moissan die Direktsynthese aus den Elementen^[4] (Gl. 2). Elf Jahre später gelang Moissan die Charakterisierung der leicht hydrolysierbaren Molekülverbindung Iodpentafluorid^[5]. Noch heute wird Iodpentafluorid basierend auf der Direktsynthese technisch hergestellt^[6-13].



Eine neue von Frohn und Abo-Amer entwickelte Methode beschreibt die Umsetzung sauerstoffhaltiger Iod(V)-Verbindungen (I_2O_5 (Gl. 3) oder $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$) (Gl. 4)) in einer Zweiphasenreaktion mit Fluorwasserstoffsäure ($> 48\%$). Vorzugsweise wird dabei wasserfreier Fluorwasserstoff eingesetzt. Damit kann auf den Einsatz von wesentlich teurerem Fluorgas verzichtet werden^[14].



Erst 1950 konnte Schumb basierend auf Informationen aus Infrarot- und Raman-Spektren einen Vorschlag zur Molekülgeometrie für Iodpentafluorid machen^[15]. Er schlug eine quadratisch-pyramidale Geometrie für Iodpentafluorid vor. Erste ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen an IF_5 -Lösungen von Hoffman bestätigten diesen Vorschlag^[16]. Die VSEPR-Theorie^[17, 18], die 1957 von Gillespie und Nyholm veröffentlicht wurde, sagt eine ψ -Oktaedergeometrie für dieses Molekül vom AB_5E -Typ voraus. Burbank konnte 1974 mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass Iodpentafluorid im festen Zustand (-80°C) eine quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie aufweist^[19]. Dabei sind vier Fluoratome äquatorial angeordnet und eines axial. Das Iodatome liegt dabei unterhalb der äquatorialen F_4 -Ebene. Das freie Elektronenpaar bewirkt einen $\text{F}_{(\text{ax})}\text{-I-F}_{(\text{äq})}$ -Winkel kleiner 90° . Die Oktettregel wird von Verbindungen erfüllt, in denen Iod in der Oxidationsstufe $+I$ oder $-I$ vorliegt. Bei Verbindungen mit Iod in höheren Oxidationsstufen ($+III$, $+V$ oder $+VII$) kommt es zu einer Aufweitung des Elektronenoktetts zu 10-Elektronen- (Dezett), 12-Elektronen- (Dodezett) und 14-Elektronenanordnungen (Quattuordezett). Zur Bindungsbeschreibung bei der Oktetaufweitung existieren zwei Beschreibungsmodelle. Zum einen lassen sich solche Verbindungen mit einem VB-Ansatz durch Hybridisierung von Iod unter Beteiligung von d-Orbitalen (sp^3d , sp^3d^2 , etc.) beschreiben^[20] oder ohne d-Orbitalbeteiligung nach dem so genannten Hypervalenz-Modell nach Musher^[21]. Eine alternative Beschreibungsmöglichkeit eröffnet die Molekülorbitaltheorie durch Ausbildung von Mehrzentren-Bindungen. Dabei können doppelt besetzte p-Valenzorbitale z. B. mit zwei Fluoratomen eine lineare hypervalente IF_2 -Anordnung ausbilden.

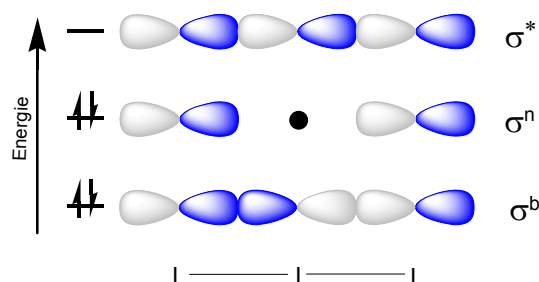


Abbildung 1: MO's für eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen- σ -Bindung.

Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen resultieren aus einer Kombination dreier Atomorbitale, nämlich eines p-Atomorbitals des Zentralatoms (I) und je eines Atomorbitals zweier Liganden (L). Diese Kombination führt zu drei Molekülorbitalen, unter denen eines energieärmer und bindend (σ^b), eines von mittlerer Energie und nichtbindend (σ^n) und eines energiereicher und antibindend (σ^*) ist (Abbildung 1). Die vier Elektronen besetzen das bindende σ^b - und das nichtbindende σ^n -Molekülorbital, während das antibindende σ^* -Molekülorbital unbesetzt bleibt. Bei einer Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung liegt also eine Bindungsordnung von nur 0,5 vor. Das σ^n -Molekülorbital mit starkem Fluor-Atomorbitalcharakter erklärt die starke Polarität in der F-I-F Anordnung: $F^{\delta-}-I^{2\delta+}-F^{\delta-}$.

1.1.2 *Iod(V)fluoridoxide*

Werden in Iodpentafluorid sukzessiv je zwei Fluoratome durch Sauerstoffatome substituiert, so führt dies zu Iodtrifluoridoxid bzw. Iodfluoriddioxid. Die vollständige Substitution aller Fluoratome in Iodpentafluorid liefert die zweikernige Verbindung Diiodpentoxid. Ruff beschrieb 1934 zwei unterschiedliche Methoden zur Darstellung von Iodtrifluoridoxid. Zum einen lässt sich Iodtrifluoridoxid durch stöchiometrische Umsetzung von Iodpentafluorid mit Wasser darstellen^[8], zum anderen durch Reaktion von Diiodpentoxid mit siedendem Iodpentafluorid^[8] (Gl. 5). Die Dismutierung stellt dabei das bessere Syntheseverfahren dar.

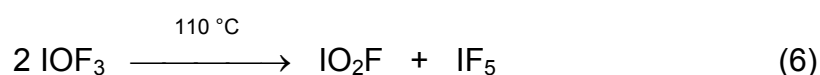


Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte Baird 1967 zeigen, dass Iodtrifluoridoxid eine schaukelförmige Molekülgeometrie wie Schwefeltetrafluorid besitzt^[22]. Die ursprüngliche Zuordnung der Fluor- und Sauerstoffatome im Molekül wurde sieben Jahre später durch Edwards und Taylor berichtigt^[23]. Danach nimmt Sauerstoff eine äquatoriale Position ein. Schwache intermolekulare I··O- und I··F-Wechselwirkungen zwischen Iodtrifluoridoxid führen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes.

Iodtrifluoridoxid besitzt die Eigenschaft, sowohl als Fluorid-Donor als auch als Fluorid-Akzeptor zu wirken. Die Fluorid-Donor-Eigenschaften werden bei den Iod(V)-Kationen besprochen.

Gegenüber Metallfluoriden, wie z. B. LiF, KF oder CsF, fungiert Iodtrifluoridoxid als Fluorid-Akzeptor^[24, 25]. In einer „Eintopfreaktion“ werden dabei durch die Reaktion von I₂O₅ mit einem Überschuss an IF₅ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen M^IF (M^I = Li, K, Cs) die entsprechenden Metalltetrafluorooxoiodate M^I[IOF₄] dargestellt.

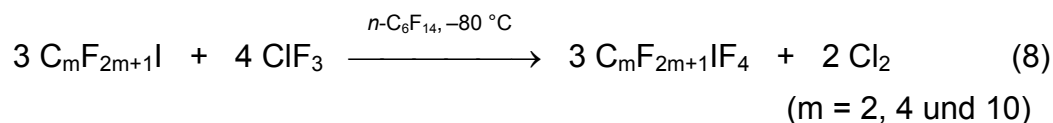
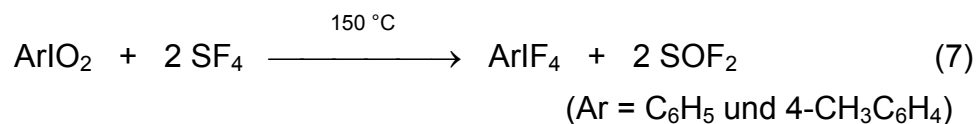
Die Darstellung von Iodfluoriddioxid wurde 1953 von Aynsley beschrieben. Er stellte aus Diiodpentoxid und Iodpentafluorid zunächst Iodtrifluoridoxid her, das bei 110 °C zu Iodfluoriddioxid und Iodpentafluorid dismutierte^[26] (Gl. 6).



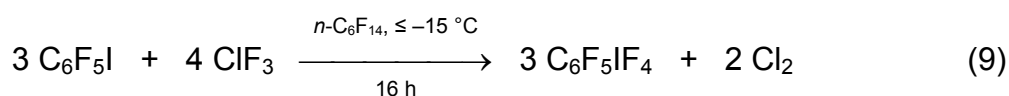
Die Röntgenstrukturanalyse von kristallinem Iodfluoriddioxid wies eine μ -tetraedrische Geometrie auf. Auch hier führen intermolekulare I··O-Wechselwirkungen zur Bildung eines polymeren Netzwerkes^[27].

1.1.3 *Organoiod(V)fluoride*

In enger zeitlicher Abfolge wurden die ersten Aryl- und Perfluoralkyliod(V)tetrafluorid-Verbindungen dargestellt. Während Yagupol'skii 1968 zur Darstellung von Aryliod(V)tetrafluorid Iodoxybenzenderivate ArIO₂ mit Schwefeltetrafluorid versetzte^[28] (Gl. 7), fluoridierte Rondestvedt 1969 Perfluoralkyliodide Alk_FI mit Chlortrifluorid (Gl. 8), Bromtrifluorid oder Brompentafluorid^[29].

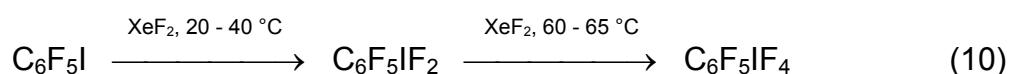


1974 beschrieb Winfield analog die Synthese der ersten Perfluoraryliod(V)-Verbindung C₆F₅IF₄^[30]. Dabei wurde Pentafluoriodbenzen mit Chlortrifluorid umgesetzt (Gl. 9).

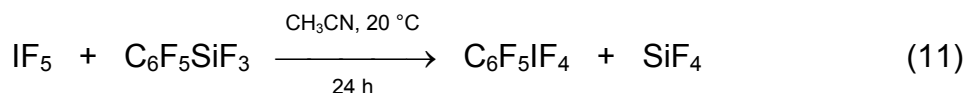


Die Perfluoralkyl- und Perfluoraryliod(V)-Verbindungen unterscheiden sich dabei in ihrer thermischen Stabilität. Während Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid bei Raumtemperatur stabil ist, zersetzt sich Trifluormethyliod(V)tetrafluorid innerhalb weniger Stunden^[31, 32].

In den folgenden Jahren wurden weitere Methoden zur Darstellung von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid entwickelt. Yakupol'skii gelang 1976 die quantitative Umsetzung von Pentafluoriodbenzen mit einem 30 %igen Überschuss an Xenondifluorid (Gl. 10)^[33].



Durch die Verwendung von Lewis-saurem Pentafluorphenyltrifluorsilan gelang Frohn 1984 die nukleophile Fluor-Pentafluorphenyl-Substitution bei Iodpentafluorid^[34] (Gl. 11).



Die Röntgenstrukturanalyse von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid^[35] zeigt eine quadratisch-pyramidale Molekülgeometrie. Dabei nimmt die Pentafluorphenylgruppe

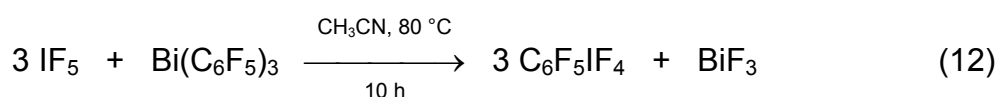
die apicale Position ein und die äquatorialen Positionen werden von den vier Fluoratomen besetzt.

Die Lewis-Acidität von Iodpentafluorid sollte höher als die von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid sein. Aufgrund der höheren Elektronegativität von Fluor (3,98 nach Pauling)^[20] im Vergleich zur Pentafluorphenylgruppe (2,9 nach Pauling)^[36] besitzt das Iodzentrum in Iodpentafluorid eine höhere positive Partialladung. Dies hat zur Folge, dass durch Substitution des apicalen Fluoratoms durch eine Pentafluorphenylgruppe die positive Partialladung von Iod und damit die Elektrophilie und die Lewis-Acidität ein wenig verringert werden.

Zur Übertragung einer Arylgruppe können auch andere Verbindungen wie Bororganyle^[37], Bismutorganyle^[37], Cadmiumorganyle^[37], Quecksilberorganyle^[38-40] oder Siliziumorganyle^[34] eingesetzt werden. Die Arylüberträgersubstanz muss dabei

- genügend oxidationsstabil gegenüber der Interhalogenverbindung sein und
- eine genügend hohe Nukleophilie des zu übertragenden Arylrestes gewährleisten.

Nieler fand bei der 2 : 1-Umsetzung von Iodpentafluorid mit Bis(pentafluorphenyl)-cadmium neben dem gewünschten Monosubstitutionsprodukt auch Polysubstitutionsprodukte, während beim Einsatz von Tris(pentafluorphenyl)bismut nur das Monosubstitutionsprodukt beobachtet wurde^[37] (Gl. 12).



Der Grund für Mehrfachsubstitutionen liegt in der höheren Nukleophilie des Arylrestes in Bis(pentafluorphenyl)cadmium und der geringeren Lewis-Acidität des Cadmiumorganyls. Mehrfachsubstitution an Iodpentafluorid tritt auch bei Umsetzungen mit Bororganylen auf, die einen stärkeren Lewis-sauren Charakter aufweisen als Tris(pentafluorphenyl)bismut. Selektiv zur Monosubstitution läuft dagegen die Reaktion mit Bismutorganylen^[37] bzw. Siliziumorganylen^[34] ab.

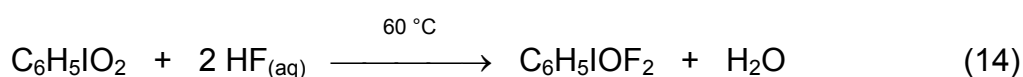
Die Darstellung von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid durch Umsetzung von Pentafluoriodbenzen mit elementarem Fluor bei tiefen Temperaturen beschrieb Naumann 1985^[41] (Gl. 13).



Bei der Fluoraddition ist die Produktreinheit im Falle von Pentafluorphenyliod(V)-tetrafluorid schwieriger sicherzustellen als bei der analogen Synthese von Pentafluorphenyliod(III)difluorid^[42, 43].

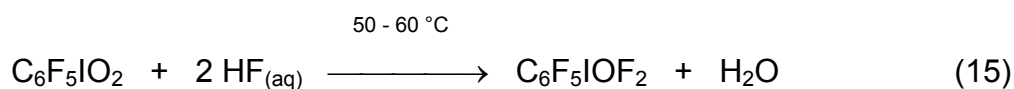
1.1.4 Organoiod(V)fluoridoxide

Bereits 1901 beschrieben Weinland und Stille die Darstellung von Phenyliod(V)difluoridoxid durch Sauerstoff-Fluor-Substitution in Phenyliod(V)dioxid^[44] (Gl. 14).

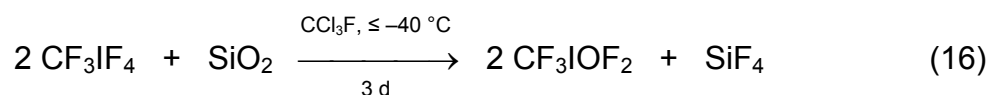


Wie bei Iodtrifluoridoxid ergab die Röntgenstrukturanalyse dieses Moleküls eine schaukelförmige Molekülgeometrie^[45] mit dem Sauerstoffatom und der Phenylgruppe in äquatorialen Positionen.

1980 beschrieben Jakobson und Bardin die Darstellung der analogen Perfluorarylverbindungen Pentafluorphenyliod(V)difluoridoxid und Pentafluorphenyliod(V)dioxid^[46] (Gl. 15).



Naumann nutzte 1975 zur Darstellung von Trifluormethyliod(V)difluoridoxid^[47] zwei unterschiedliche Synthesewege. Die Umsetzung von Trifluormethyliod(III)difluorid mit Ozon bei tiefen Temperaturen (-78°C) lieferte ein Gemisch aus Trifluormethyliod(V)difluoridoxid, Trifluoriodmethan, Trifluormethyliod(V)tetrafluorid, und Trifluormethyliod(III)oxid. Spezifischer verlief die Umsetzung von Trifluormethyliod(V)tetrafluorid mit Siliziumdioxid bei -40 bis -78°C (Gl. 16).



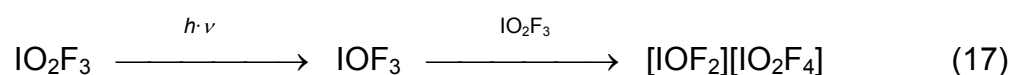
Analog konnte die Darstellung von Trifluormethyliod(V)dioxid durch mehrtägige Reaktion von Trifluormethyliod(V)tetrafluorid mit Siliziumdioxid bei 0 °C erfolgen^[47]. Während Trifluormethyliod(V)difluoridoxid hydrolyseempfindlich ist und sich oberhalb 0 °C zersetzt, kann Trifluormethyliod(V)dioxid bei Raumtemperatur an der Luft gelagert werden^[47].

1.1.5 Salze mit Iod(V)-Kationen

Aus der Literatur sind einige ionische Verbindungen mit Iod(V)-Kationen bekannt. Bereits 1950 beschrieb Woolf die Bildung eines $\text{IF}_5 \cdot \text{SbF}_5$ Adduktes bei der Umsetzung von Iodpentafluorid mit Antimonpentafluorid^[48]. Baird konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass es sich bei obigem Addukt um ein Ionenpaar handelt. Er beschrieb die Geometrie des IF_4^+ -Kations als schaukelförmig und die des $[\text{SbF}_6]^-$ -Anions als oktaedrisch^[49]. Die Bindungswinkel im Kation wurden später korrigiert^[50].

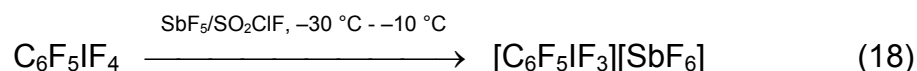
Werden im $[\text{IF}_4]^+$ -Kation formal zwei oder alle vier Fluoratome gegen Sauerstoffatome substituiert, führt dies zu Kationen des Typs $[\text{IF}_2\text{O}]^+$ und $[\text{IO}_2]^+$.

Engelbrecht beschrieb 1974 die photochemische Zersetzung von Iodtrifluoriddioxid zu Iodtrifluoridoxid, welches mit überschüssigem Iodtrifluoriddioxid als Fluorid-Donor reagierte^[51] (Gl. 17).



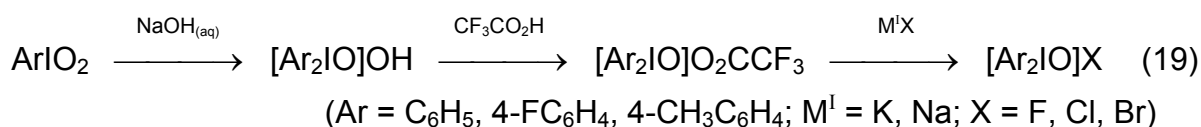
Iodfluoriddioxid besitzt genauso wie Iodpentafluorid eine schwache Fluorid-Donor Neigung. Durch die Umsetzung von Iodfluoriddioxid mit der starken Lewis-Säure Arsenpentafluorid gelang Schmeißer 1955 die Darstellung von $[\text{IO}_2][\text{AsF}_6]$ ^[52]. Die Vermutung von Aynsley^[53], es handele sich dabei um $[\text{AsF}_4][\text{IO}_2\text{F}_2]$, erwies sich als falsch.

1980 beschrieben Yakobson und Bardin die Darstellung des Pentafluorphenyliod(V)trifluorid Kations^[46] durch Umsetzung von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid mit Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid (Gl. 18).

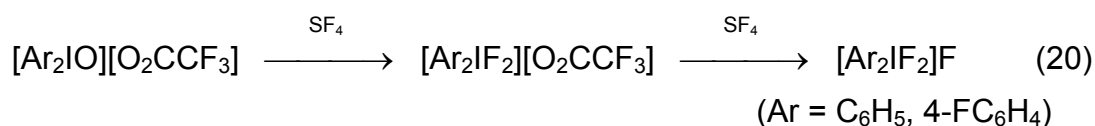


Seppelt veröffentlichte 2004 die Synthese eines Phenyliod(V)trifluorid-Salzes durch Umsetzung von Phenyliod(V)tetrafluorid mit Antimonpentafluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ^[45]. Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_3][\text{SbF}_6]$ wies für das Kation eine pseudo-trigonal-bipyramidale Molekülgeometrie auf. Dabei befanden sich ein Fluoratom und das *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe in äquatorialen Positionen, während die beiden weiteren Fluoratome axiale Positionen einnahmen.

Des Weiteren sind in der Literatur noch wenige Beispiele für Diaryliod(V)-Kationen bekannt. Bereits 1935 beschrieb Masson die basenkatalysierte Selbstkondensation von Phenyliod(V)dioxid^[54] zur ersten Diaryliodosyl(V)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IO}]\text{OH}$. In modifizierter Form nutzte Beringer 1968 diesen Weg für die Darstellung zweifach arylierter Iodosyl-Salze^[55] (Gl. 19).



Yagupol'skii publizierte 1972 die Synthese der ersten Diaryldifluorid(V)-Salze^[56] ausgehend von $[\text{Ar}_2\text{IO}]\text{O}_2\text{CCF}_3$ (Gl. 20).



Erst 32 Jahre später konnte Hoyer durch Röntgenstrukturanalyse an $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]\text{F}$ bestätigen, dass hier kein Molekül des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_3$ vorlag, sondern dass Fluorid-Ionen je drei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kationen im Abstand von 2,5 Å bis 2,6 Å verbrücken^[57]. Das Kation besitzt eine Schaukelform wie Schwefeltetrafluorid.

Bei früheren Untersuchungen zur Fluor-Aryl-Substitution bei IF_5 bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ gab es Hinweise auf die Bildung von Bis(pentafluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, jedoch immer neben dominierenden Anteilen an dem Reduktionsprodukt Bis(pentafluorphenyl)iod(III)tetrafluoroborat $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ ^[37, 58, 59].

2 Aufgabenstellung

In der Literatur gibt es bis heute nur wenige Informationen über Diaryldifluoriod(V)-Salze und deren Reaktivität^[56, 57]. Die 1972 von Yagupols'kii beschriebene Synthese von Salzen mit den Diaryldifluoriod(V)-Kationen $[(C_6H_5)_2IF_2]^+$ und $[(4-FC_6H_4)_2IF_2]^+$ beschränkt sich alleine auf die Darstellung symmetrischer Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen, da die eingesetzten Diaryliodosyl-Verbindungen durch basenkatalysierte Selbstkondensation ausgehend von $ArIO_2$ dargestellt wurden.

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Synthese einer systematischen Reihe symmetrischer und asymmetrischer Diaryldifluoriod(V)-Salze $[Ar(Ar')IF_2][BF_4]$, in denen die elektronegativen C_6F_5 -Gruppen ausgehend vom $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation sukzessiv gegen elektronenreiche $x-FC_6H_4$ -Gruppen substituiert werden. Die Synthese basiert auf der Reaktivität der hypervalenten IF_2 -Bindungstriade in Aryliod(V)tetrafluoriden gegenüber Aryldifluorboranen. Die Reaktivität lässt sich aus Arbeiten über die Xenonverbindung XeF_4 ableiten. Xenontetrafluorid reagierte bei der Umsetzung mit $C_6F_5BF_2$ unter Fluor-Aryl-Substitution zu $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$ ^[60]. Die Reaktion mit Aryldifluorboran galt es auf Aryliod(V)tetrafluoride, mit unterschiedlich substituierten Fluorarylgruppen zu übertragen. Darüber hinaus hatte Nielinger Reaktionen von $C_6F_5IF_4$ mit $K[(C_6F_5)_2BF_2]$ in Gegenwart von BF_3 durchgeführt^[37]. Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit konnte kein ausreichend reines $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ synthetisiert werden. In der Regel enthielt das Produkt noch ca. 20 % des Reduktionsproduktes $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ ^[61]. Zudem waren die Isolierungsversuche begleitet von weiterer Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$. Die erfolgreiche Isolierung und vollständige Charakterisierung (multinukleare NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)) von möglichst reinen Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen ist damit das wesentliche Ziel dieser Arbeit.

Ferner sollten entscheidende Faktoren für die Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ bei der Synthese aufgeklärt werden. Hinweise auf das bei dieser Reaktion wirksame Reduktionsmittel gab es nicht. Auch waren in den vorhergehenden Experimenten noch keine Hinweise auf die zugehörigen Oxidationsprodukte (Fluorierungsprodukte) gefunden worden.

Erste Reaktivitätsuntersuchungen zur Abschätzung des Oxidationspotentials des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations wurden im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt und haben gezeigt, dass sowohl 4-FC₆H₄I als auch C₆F₅I in homogenen Reaktionen in CH₃CN bei Raumtemperatur oxidativ fluoriert werden konnten^[61]. Von weiterem Interesse ist der Vergleich des Oxidationspotentials des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations mit dem des $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kations, welches eine geringer elektronenziehende Arylgruppe besitzt. Dazu sollen Experimente mit geeigneten Reaktionspartnern wie I₂, C₆F₅I, (C₆F₅)₃P, (C₆F₅)₃As, (C₆F₅)₃Sb und (C₆F₅)₃Bi dienen.

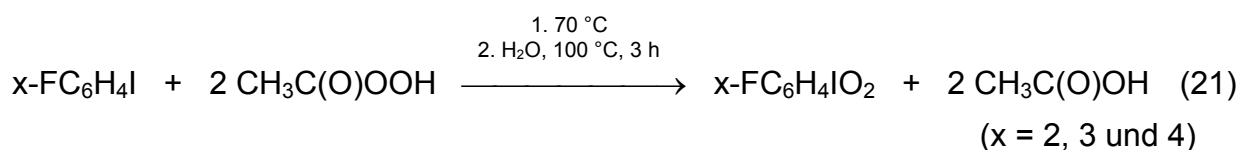
Neben der Untersuchung über den Einsatz von Diaryldifluorod(V)-Salzen als Fluorierungsmittel steht die Untersuchung zur Fluor-Substitution in der hypervalenten IF₂-Bindungstriade. Frohn und Hirschberg konnten zeigen, dass beide an Iod(III) gebundenen Fluoratome in den Iod(III)-Verbindungen ArIF₂ (Ar = C₆F₅, 2-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, 4-FC₆H₄) der Fluor-Cyano-Substitution zugänglich sind und mit (CH₃)₃SiCN zu ArI(CN)₂ reagieren^[62]. Durch die Umsetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit (CH₃)₃SiCN soll versucht werden, entsprechende Diaryliod(V)-cyano-Verbindungen zu erhalten. Da in der Literatur bis heute keine Hinweise auf Moleküle des Iods in der Oxidationsstufe +V mit einer bzw. mehreren Bindungen zu Chlor bekannt sind, soll die Fluor-Chlor-Substitution am Beispiel des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations mit (CH₃)₃SiCl untersucht werden.

In weiteren Experimenten soll die Fluor-Alkoxy- und Fluor-Oxy-Substitution bei Diaryldifluorod(V)-Kationen mit Sauerstoffnukleophilen (AlkOH, ((CH₃)₃Si)₂O, H₂O) untersucht und die so erhaltenen Diaryliodosyl(V)-Verbindungen charakterisiert werden.

3 *Diskussion*

3.1 *Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid*

2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid dienen letztendlich als Vorstufen zur Darstellung von „asymmetrischen“ Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen. Bereits 1931 beschrieben Böeseken und Arbusow unabhängig voneinander die Synthese von $C_6H_5IO_2$ durch Oxidation von C_6H_5I mit $CH_3C(O)OOH$ ^[63, 64]. 1973 beschrieb Saltzman die Synthese von $C_6H_5IO_2$ auf diesem Weg als „Eintopfreaktion“^[65]. Die 2004 von Abo-Amer auf die Darstellung von $4-FC_6H_4IO_2$ ^[66] angepasste Methode wurde in dieser Arbeit zur Darstellung aller drei Fluoraryliod(V)dioxid-Verbindungen genutzt. $3-FC_6H_4IO_2$ ^[67] und $4-FC_6H_4IO_2$ ^[67-69] lassen sich prinzipiell auch auf anderen Synthesewegen darstellen.



Die Synthese von $x-FC_6H_4IO_2$ erfolgte durch die Umsetzung der entsprechenden Monofluoriodbenzene (2-, 3- und 4- FC_6H_4I) mit einem Überschuss an $CH_3C(O)OOH$ (40 %ig) zu den entsprechenden Diacetaten. In einer Folgereaktion wurden die Reaktionslösungen mit H_2O versetzt und unter Rückfluss gekocht (Gl. 21). Bei dieser Reaktion muss es sich um eine Disproportionierungsreaktion von 2-, 3- und 4- FC_6H_4IO handeln^[67, 69]. Die Ausbeuten der dabei erhaltenen farblosen Feststoffe von 2-, 3- und 4- $FC_6H_4IO_2$ lagen im Bereich von 10 bis 45 % bezogen auf $x-FC_6H_4I$.

Alle drei isomeren $FC_6H_4IO_2$ -Verbindungen sind an der Luft bei 20 °C lagerstabil. Die Monofluoraryliod(V)dioxide zersetzen sich erst oberhalb von 214 °C und zwar explosionsartig. Dabei nimmt die thermische Stabilität in der Reihenfolge 2- $FC_6H_4IO_2$ (T_{Onset} bei 213,7 °C) < 3- $FC_6H_4IO_2$ (T_{Onset} bei 241,6 °C) < 4- $FC_6H_4IO_2$ (T_{Onset} bei 244,7 °C) zu (Abbildung 2).

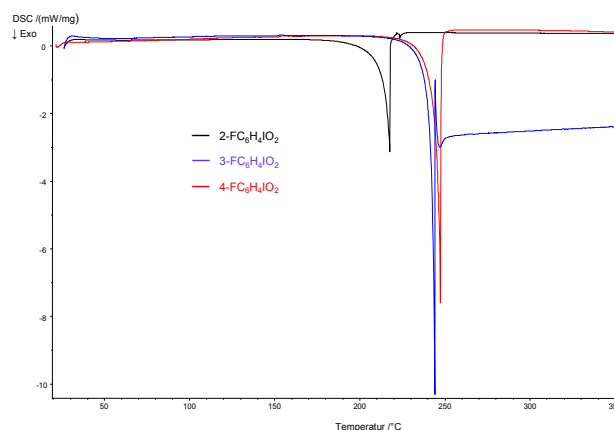


Abbildung 2: DSC-Diagramme von 2-FC₆H₄IO₂, 3-FC₆H₄IO₂ und 4-FC₆H₄IO₂.

In organischen Lösemitteln, wie CH₂Cl₂, CH₃CN oder Et₂O, sind die Verbindungen unlöslich. Aufgrund dieser Tatsache waren keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen möglich.

In Tabelle 1 werden die Ramanfrequenzen charakteristischer I-O-Valenz- und Deformationsschwingungen von Fluoraryl iod(V)dioxid-Verbindungen mit den entsprechenden Zuordnungsvorschlägen zusammengefasst. Die Zuordnung erfolgte dabei durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Frequenzen mit berechneten Ramanfrequenzen und -intensitäten. Zum Vergleich sind die charakteristischen Xe-O-Ramanfrequenzen für die mit den Aryliod(V)dioxiden verwandte Verbindung [XeO₂F][AsF₆] aufgelistet.

Tabelle 1: Charakteristische I-O-Ramanfrequenzen [cm⁻¹] in 2-FC₆H₄IO₂, 3-FC₆H₄IO₂ und 4-FC₆H₄IO₂.

Raman							
2-FC ₆ H ₄ IO ₂		3-FC ₆ H ₄ IO ₂		4-FC ₆ H ₄ IO ₂		[XeO ₂ F][AsF ₆]	
Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^[70]	Zuordnung ^c
717(78)	821(11)	705(100)	818(12)	704(100)	809(24)	872(100)	ν _s (XO ₂)
736(100)	861(4)	754(48)	858(5)	758(46)	853(4)	930(29)	ν _{as} (XO ₂)
232(42)	269(1)	237(43)	261(3) 286(1)	233(34)	260(2)	324(29)	δ _{sciss} (XO ₂)

^a Das vollständige Raman-Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.

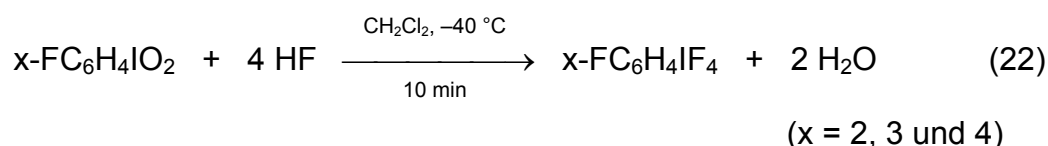
^b B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

^c X = I bzw. Xe.

Die symmetrische IO₂-Valenzschwingung stellt beim *meta*- und *para*-Isomer die intensivste Bande im Raman-Spektrum dar. Die Banden bei 717 cm⁻¹, 705 cm⁻¹ und 704 cm⁻¹ (ν_s IO₂) sowie 736 cm⁻¹, 754 cm⁻¹ und 758 cm⁻¹ (ν_{as} IO₂) in 2-FC₆H₄IO₂, 3-FC₆H₄IO₂ und 4-FC₆H₄IO₂ werden den symmetrischen bzw. asymmetrischen I-O-Valenzschwingungen zugeordnet. Die IO₂-Deformationsschwingung (Scher-schwingung) wird den Banden bei 232 cm⁻¹, 237 cm⁻¹ und 233 cm⁻¹ zugeordnet. In [XeO₂F][AsF₆] liegen die entsprechenden Schwingungen bei 872 cm⁻¹ (ν_s IO₂), 930 cm⁻¹ (ν_{as} IO₂) und 324 cm⁻¹ (δ_{sciss} IO₂)^[70]. Eine Zuordnung weiterer Banden des ArIO₂-Fragments bei niedrigen Frequenzen ist aufgrund zahlreicher Überlagerungen der Schwingungsbanden problematisch. Die charakteristischen Frequenzen der Arylgruppen ähneln denen der entsprechenden Fluoriodbenzene.

3.2 ***Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid***

Für die Darstellung von Aryliod(V)tetrafluorid-Verbindungen werden in der Literatur unterschiedliche Synthesestrategien beschrieben. Eine Möglichkeit bietet die oxidative Fluorierung der monovalenten Iodaromaten mit elementarem Fluor^[41] bzw. den Fluorierungsmitteln XeF₂^[33] oder ClF₃^[30]. Konkurrenzreaktionen, die zur Spaltung der C-I Bindung oder zur Fluorierung der Arylgruppe führen, zeigen die Grenzen dieser Methode. Eine ganz andere Synthesestrategie bietet die bereits in der Einleitung beschriebene Substitution eines Fluoratoms in IF₅ durch die entsprechende Arylgruppe^[37]. 2004 beschrieben Frohn und Abo-Amer die Substitution beider Sauerstoffatome durch Fluoratome in 4-FC₆H₄IO₂ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff^[14] (Gl. 22).



Zur Darstellung weiterer Fluoraryliod(V)tetrafluorid-Verbindungen wurden in einer Zweiphasenreaktion die entsprechenden Fluoraryliod(V)dioxide (2-FC₆H₄IO₂, 3-FC₆H₄IO₂ und 4-FC₆H₄IO₂) bei tiefen Temperaturen (-40 °C) in einem unpolaren

Lösemittel, vorzugsweise CH_2Cl_2 , suspendiert und anschließend mit wasserfreiem HF umgesetzt (Gl. 22). Nachdem die aHF-Phase separiert worden war, wurde die CH_2Cl_2 -Phase im Vakuum vom Lösemittel befreit. So konnten die hydrolyseempfindlichen Fluorarylod(V)tetrafluoride 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ in guter Ausbeute > 86 % erhalten werden.

Zunächst soll auf die in Tabelle 2 angegebenen NMR-spektroskopischen Daten von x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$, x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (x = 2, 3 und 4) eingegangen werden. Dabei zeigt sich für die ^{19}F -Fluorresonanzen der drei monovalenten Fluoriodbenzene in CD_2Cl_2 eine Abschirmung in der Reihenfolge 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (–94,0 ppm) > 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (–110,6 ppm) > 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (–114,2 ppm). Vergleichbar ist dieser Trend mit den Fluorresonanzen des Fluoratoms am Arylrest der drei isomeren x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ -Verbindungen (CH_2Cl_2 -Lösung) in der Reihenfolge 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (–97,7 ppm) > 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (–108,4 ppm) > 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (–108,9 ppm). Die Entschirmung korreliert mit dem induktiven Effekt der benachbarten Substituenten I bzw. IF_2 . Neben dem induktiven Effekt kann noch eine mögliche agostische Wechselwirkung zwischen dem Arylfluoratom (F^2) und dem Iod(III)-Zentrum diskutiert werden. Diese Intramolekulare Wechselwirkung führt dazu, dass Ladung vom Arylfluoratom (F^2) hin zum Iod(III)-Zentrum verschoben wird und somit zu einer starken Entschirmung von F^2 führt.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Fluorarylod(V)tetrafluoride zeigen wie bei den Fluorarylod(III)difluoriden zwei Signale. Das Signal der entsprechenden Arylfluoratome (F^2 , F^3 oder F^4) wird bei allen Verbindungen als Multiplett beobachtet. Die Fluoratome der IF_4 -Gruppe in 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ werden im ^{19}F -NMR-Spektrum jeweils als Singulett detektiert. Eine Kopplung zwischen den Fluoratomen der IF_4 -Gruppe und den Fluoratomen F^3 und F^4 ist nicht zu beobachten. Hingegen wird im ^{19}F -NMR-Spektrum von 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ für das Signal der IF_4 -Gruppe ein Dublett detektiert. Die ^4J -Kopplung zwischen dem Fluoratom (F^2) und den Fluoratomen der IF_4 -Gruppe beträgt dabei 19 Hz. Ein Vergleich der IF_n -Fluorresonanzen von x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ zeigt nur für die Aryliod(V)tetrafluoride keinen signifikanten Einfluss des basischen Lösemittels CH_3CN auf die chemische Verschiebung.

Tabelle 2: Vergleich der ^{19}F - und ^1H -NMR-Verschiebungswerte von $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4).

Verbindung	Lösemittel	T [K]	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]						
			^{19}F -NMR		^1H -NMR ^a				
			IF_n	FC_6H_4	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_3CN	297	-20,8 ^b	-104,7					
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	-20,1 ^c	-105,3	–	7,5	7,4	8,0	7,7
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_3CN	297	-163,8	-97,6	–	7,5	7,4	8,3	7,7
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	-164,3	-97,7	–	7,4	7,3	8,2	7,7
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^[72]	CH_3CN	297	–	-93,4	–	7,1	6,9	7,7	7,3
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	-94,0	–	7,1	6,9	7,8	7,3
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_3CN	297	-24,8	-107,3					
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	-24,2	-107,5	7,9	–	7,4	7,7	7,9
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_3CN	297	-173,0	-108,1	7,7	–	7,3	7,6	7,7
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	-175,1	-108,4	7,7	–	7,2	7,6	7,7
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^[72]	CH_3CN	297	–	-110,3	7,5		7,1	7,1	7,5
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	-110,6	7,5	–	7,1	7,1	7,5
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_3CN	297	-24,3	-102,8					
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	-23,2	-102,8	8,1 ^d	7,4 ^e	–	7,4 ^e	8,1 ^d
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_3CN	297	-171,1	-107,9	8,0	7,3	–	7,3	8,0
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	-173,6	-108,9	8,0	7,3	–	7,3	8,0
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ^[72]	CH_3CN	297	–	-114,2	7,6	6,9	–	6,9	7,6
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	-114,2	7,7	6,9	–	6,9	7,7

^a Die Zuordnung wurde durch ^1H -/ ^{13}C -NMR-Korrelationstechniken abgesichert^[72].

^b $J(\text{F}^{(1\text{F})}, \text{F}^2) = 19 \text{ Hz}$.

^c $J(\text{F}^{(1\text{F})}, \text{F}^2) = 19 \text{ Hz}$.

^d $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8 \text{ Hz}$.

Im Gegensatz zu den Fluoraryl(iod)(III)difluoriden zeigen die IF_n -Fluorresonanzen der Aryliod(V)tetrafluoride beim Übergang vom schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 hin zum stark koordinierenden Lösemittel CH_3CN keine Verschiebung zu höheren Frequenzen. Im Vergleich zu 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (-105,3 ppm) erscheint die ^{19}F -Fluorresonanz des Arylfluoratoms (F^4) in 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (-102,8 ppm) deutlich entschirmt. Diese Entschirmung spricht für die Ausbildung einer starken $\text{C}^4\text{-F}^4$ p-p- π -Rückbindung. Ursache dafür ist die Verschiebung von π -Elektronendichte im Aromaten durch die stark polarisierende IF_4 -Gruppe hin zu C^1 . Dies führt zu einem π -Elektronendefizit an C^4 , welches durch p-p- π Rückbindung zwischen dem Fluor- und

dem Kohlenstoffatom verringert wird. Eine starke Entschirmung von F^4 ist die Folge. Im Gegensatz zu den monovalenten Iodverbindungen $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ zeigen die ^1H -Resonanzfrequenzen aller drei isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ -Moleküle eine hochfrequente Verschiebung. Der stark elektronenziehende Effekt der IF_4 -Gruppe macht sich in einer Verschiebung der Resonanzsignale um ca. 0,3 bis 0,6 ppm zu höheren Frequenzen bemerkbar.

In Tabelle 3 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für die drei Fluorphenyliod(V)-tetrafluoride zusammengefasst. Bei allen $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ -Verbindungen wird im Vergleich zum entsprechenden Monofluoriodbenzen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz für C^1 um ca. 65 ppm zu höheren Frequenzen beobachtet.

Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3$ und 4).

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]								
^{13}C -NMR								
Verbindung	Lösemittel	T [K]	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	144,8	157,6 ^a	118,4 ^b	125,2 ^c	129,1	136,0 ^d
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	115,7 ^e	158,0 ^f	116,5 ^g	126,5 ^h	135,4	135,6 ⁱ
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	80,8	161,3	115,5	125,6	139,1	129,8
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	159,3	114,8 ^j	162,1 ^k	121,1 ^l	131,1 ^m	122,5
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	122,8 ⁿ	117,1 ^o	163,5 ^p	118,3 ^q	132,1 ^r	125,2 ^s
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	93,4	124,5	162,0	114,6	130,9	133,1
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	154,3	129,6	117,0 ^t	165,0 ^u	117,0 ^t	129,6
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[72]	CH_2Cl_2	297	117,6 ^v	132,3 ^w	118,4 ^x	164,2 ^y	118,4 ^x	132,3 ^w
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	86,9	138,7	117,4	162,2	117,4	138,7

^a $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 263$ Hz, ^b $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 22$ Hz, ^c $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3$ Hz, ^d $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 9$ Hz, ^e $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 22$ Hz, ^f $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 254$ Hz, ^g $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 22$ Hz, ^h $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3$ Hz, ⁱ $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8$ Hz, ^j $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 28$ Hz, ^k $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 254$ Hz, ^l $^3J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 20$ Hz, ^m $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, ⁿ $^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 9$ Hz, ^o $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 27$ Hz, ^p $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253$ Hz, ^q $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21$ Hz, ^r $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, ^s $^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 4$ Hz, ^t $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24$ Hz, ^u $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 257$ Hz, ^v $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3$ Hz, ^w $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 8$ Hz, ^x $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 23$ Hz, ^y $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 252$ Hz.

Die Raman-spektroskopische Untersuchung erfolgte als weitere Charakterisierung der drei isomeren Fluorphenyliod(V)tetrafluorid-Verbindungen. In Tabelle 4 sind charakteristische IF_4 -Valenz- und Deformationsschwingungen angegeben. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch den Vergleich mit berechneten Frequenzen und Intensitäten. Zum Vergleich sind charakteristische I-F-Ramanfrequenzen von IF_5 und

[XeF₅][AuF₆] aufgeführt. Bei niedrigen Frequenzen wurde aufgrund zahlreicher Überlagerungen keine Zuordnung getroffen. Die charakteristischen Banden der Arylgruppe sind mit denen des entsprechenden monovalenten Monofluoriodbenzens vergleichbar. Die intensivsten Banden der drei isomeren x-FC₆H₄IF₄-Verbindungen bei ca. 560 cm⁻¹ werden den symmetrischen Valenzschwingungen (in phase) zugeordnet.

Tabelle 4: Charakteristische Ramanfrequenzen [cm⁻¹] in 2-FC₆H₄IF₄, 3-FC₆H₄IF₄ und 4-FC₆H₄IF₄.

Raman								
2-FC ₆ H ₄ IF ₄		3-FC ₆ H ₄ IF ₄		4-FC ₆ H ₄ IF ₄		IF ₅ ^[73]	[XeF ₅][AuF ₆] ^[74]	Zuordnung ^c
Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^a	Ber. ^b	Exp.	Exp.	
640(15)	616(< 1) 618(<< 1)	–	607(<< 1) 616(<< 1)	621(13)	606(< 1) 614(< 1)	–	690(24)	ν_{as} (XF ₄)
560(100)	584(13)	556(100)	581(15)	562(100)	580(19)	593(10)	581(94)	ν_s (XF ₄) i.ph.
517(54)	558(4)	512(38)	554(5)	523(22)	553(7)	575(8)	577(72)	ν_s (XF ₄) o.o.ph.
313(7)	295(< 1)	–	309(< 1)	311(9)	305(< 1)	315(1)	303(3)	δ_s (XF ₄) umbrella
218(22)	243(< 1)	234(63)	236(2) 244(< 1)	218(23)	239(1)	273(2)	251(<< 1)	δ_s (XF ₄) i.p.
–	188(<< 1)	–	158(< 1)	–	187(<< 1)	189(<< 1)	208(11)	δ_{as} (XF ₄) i.p.
–	160(<< 1)	–	186(< 1)	–	183(< 1)	–	–	δ_{as} (XF ₄) o.o.p.

^a Das vollständige Raman Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.

^b B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

^c X = I bzw. Xe.

3.2.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-FC₆H₄IF₄ und 3-FC₆H₄IF₄

Die kristallographischen Daten von 2-FC₆H₄IF₄ und 3-FC₆H₄IF₄ sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Abbildungen für die Molekülstrukturen von 2-FC₆H₄IF₄ (Abbildung 3) und 3-FC₆H₄IF₄ (Abbildung 4) sowie ausgewählte Strukturparameter, wie Abstände und Winkel, werden in Tabelle 6 vorgestellt.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 2-FC₆H₄IF₄ wurden aus einer warmen (35 °C), gesättigten CH₂Cl₂-Lösung durch Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. 2-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterkonstanten $a = 9,9262(3)$ Å, $b = 6,8289(2)$ Å und $c = 11,1968(4)$ Å und den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem symmetrieunabhängigen Molekül.

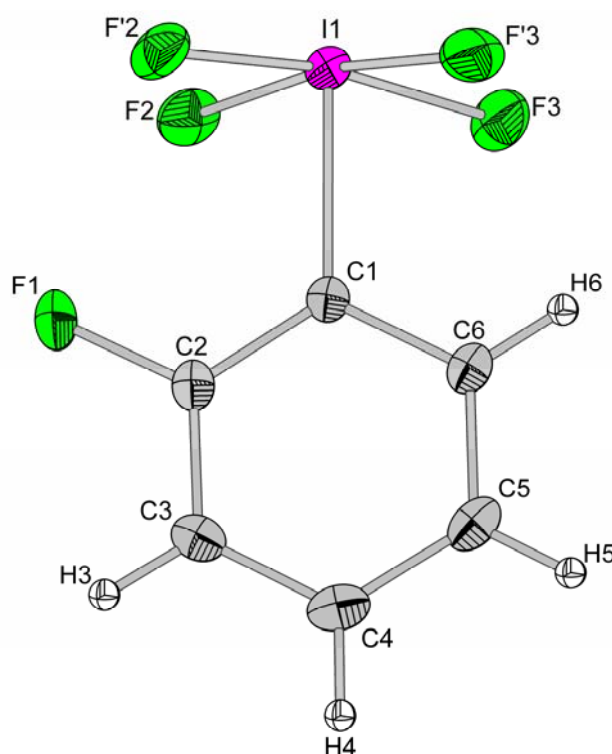


Abbildung 3: Molekülstruktur von 2-FC₆H₄IF₄. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einkristalle von 3-FC₆H₄IF₄, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Sublimation bei 60 °C im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa) erhalten. 3-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,7898(16)$ Å, $b = 7,4277(10)$ Å und $c = 17,478(2)$ Å und den Winkeln $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle.

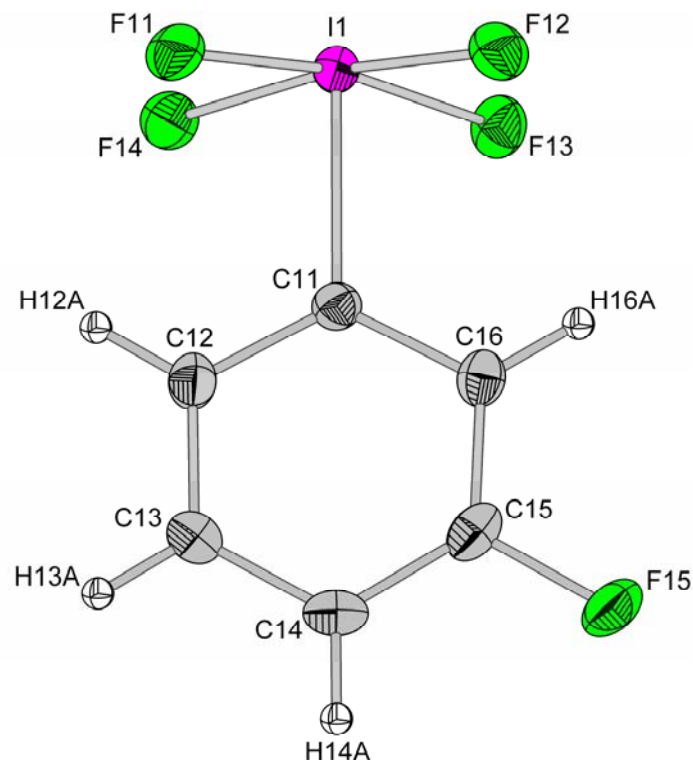


Abbildung 4: Molekülstruktur von 3-FC₆H₄IF₄. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des zweiten Moleküls verzichtet.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt für beide Moleküle deren pseudo-oktaedrische Iod(V)-Umgebung. Entsprechend der VSEPR-Theorie werden die äquatorialen Positionen durch vier Fluoratome besetzt, während die Fluorarylgruppe sowie das freie Elektronenpaar die axialen Positionen besetzen. Beide Moleküle besitzen annähernd C_s -Symmetrie. Vergleichbar sind die Strukturen mit denen in der Literatur beschriebenen Strukturen von IF₅^[19], C₆F₅IF₄^[35] und C₆H₅IF₄^[45]. Die Arylgruppe steht dabei relativ zur IF₄-Gruppe auf Lücke. Ein Vergleich der mittleren I-F-Bindungslängen in unterschiedlichen Aryliod(V)tetrafluoriden zeigt eine Zunahme der Bindungslängen von 1,92(2) Å in C₆F₅IF₄^[35] nach 1,94(2) Å in C₆H₅IF₄^[45]. Zum

Vergleich: die mittlere I-F_(äq) Bindungslänge im Stammkörper IF₅ beträgt nur 1,87(0) Å^[19]. Die größere mittlere I-F-Bindungslänge im 2-FC₆H₄IF₄ (1,93(10) Å) und in 3-FC₆H₄IF₄ (1,93(8) Å) gibt dabei den schwach elektronenziehenden Charakter der x-FC₆H₄-Gruppe (x = 2 und 3) im Vergleich zur C₆F₅-Gruppe bzw. zum Fluoratom wieder.

Tabelle 5: Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von 2-FC₆H₄IF₄ und 3-FC₆H₄IF₄.

	2-FC₆H₄IF₄	3-FC₆H₄IF₄
Empirische Formel	C ₆ H ₄ F ₅ I	C ₆ H ₄ F ₅ I
Messtemperatur	193(±2) K	120(±2) K
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
Gitterkonstanten	a = 9,9262(3) Å, α = 90 °	a = 11,7898(16) Å, α = 90 °
	b = 6,8289(2) Å, β = 90 °	b = 7,4277(10) Å, β = 90 °
	c = 11,1968(4) Å, γ = 90 °	c = 17,478(2) Å, γ = 90 °
Z	4	8
Dichte (berechnet)	2,608 g/cm ³	2,586 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,247 mm ⁻¹	4,212 mm ⁻¹
F(000)	552	1104
Kristallabmessungen	0,22 x 0,18 x 0,08 mm ³	0,42 x 0,33 x 0,23 mm ³
Diffraktometer	Siemens SMART	Bruker AXS SMART APEX mit APEX II Flächenzähler
	(3-Achsen-Goniometer) Mit APEX II Flächenzähler	
Scan Bereich (Θ)	2,74 ° bis 30,40 °	2,33 ° bis 27,87 °
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 9, -15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	21730	12501
Unabhängige Reflexe	1227 [<i>R</i> _(int) = 0,0405]	3631 [<i>R</i> _(int) = 0,0188]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	
Reflexe / „restraints“ / Parameter	1198 / 0 / 68	3631 / 1 / 219
R mit [I > 2σ(I)]	<i>R</i> ₁ = 0,0167, <i>wR</i> ₂ = 0,0556	<i>R</i> ₁ = 0,0149, <i>wR</i> ₂ = 0,0361
Restelektronendichte	0,663 und -0,585 eÅ ⁻³	0,480 und -0,393 eÅ ⁻³
verwendete Programme ^[75, 76]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL	

Die I-C-Bindungslänge in 2-FC₆H₄IF₄ (2,069(3) Å) und in 3-FC₆H₄IF₄ (2,083(3) Å) ist vergleichbar mit der in C₆F₅IF₄ (2,081(7) Å)^[35]. Auch der mittlere C-I-F Winkel in 2-FC₆H₄IF₄ (85,29(4) °) bzw. 3-FC₆H₄IF₄ (85,33(4) °) ist mit dem in C₆F₅IF₄ (84,3(1) °)^[35] und C₆H₅IF₄ (85,4(1) °)^[45] vergleichbar, aber im Vergleich zum entsprechenden F_(ax)-I-F_(äq) Winkel in IF₅ (81,5(3) °) aufgeweitet. Diese Aufweitung

lässt sich durch die abstoßende Wirkung der Arylgruppe auf die Fluoratome der IF₄-Gruppe erklären. Weitere Bindungsabstände und Bindungswinkel werden in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter von 2-FC₆H₄IF₄ und 3-FC₆H₄IF₄.

2-FC₆H₄IF₄		3-FC₆H₄IF₄^a	
	Abstand [Å]		Abstand [Å]
I(1)-F(2)	1,9202(12)	I(1)-F(11)	1,9291(16)
I(1)-F'(2)	1,9202(12)	I(1)-F(12)	1,9256(16)
I(1)-F(3)	1,9415(16)	I(1)-F(13)	1,9465(16)
I(1)-F'(3)	1,9415(16)	I(1)-F(14)	1,9307(16)
I(1)-C(1)	2,069(3)	I(1)-C(11)	2,083(3)
C-C	1,366(4) - 1,395(4)	C-C	1,370(4) - 1,397(4)
I(1)⋯F(3)	3,1430(15)	I(1)⋯F'(22)	3,243(2)
I(1)⋯F'(3)	3,1430(15)	I(1)⋯F'(24)	3,186(2)
I(1)⋯F'(1)	3,4479(18)		
	Winkel [°]		Winkel [°]
F(2)-I(1)-F'(2)	90,91(8)	F(11)-I(1)-F(12)	90,62(8)
F(3)-I(1)-F'(3)	88,11(12)	F(11)-I(1)-F(14)	87,24(7)
		F(12)-I(1)-F(13)	88,54(7)
F(2)-I(1)-C(1)	86,48(6)	F(13)-I(1)-F(14)	92,09(7)
F(3)-I(1)-C(1)	84,09(6)		
		F(11)-I(1)-C(11)	85,10(9)
		F(12)-I(1)-C(11)	85,27(9)
		F(13)-I(1)-C(11)	84,79(9)
		F(14)-I(1)-C(11)	86,14(9)

^a Wiedergabe der Parameter von Molekül 1. Molekül 2 besitzt vergleichbare Parameter.

Im folgenden Abschnitt soll im Detail auf die Packung bei 2-FC₆H₄IF₄ eingegangen werden. Wie in Abbildung 5 gezeigt, führen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den äquatorialen Fluoratomen der IF₄-Gruppe und benachbarten Iodaten zu einer isotaktischen Anordnung. Werden die I⋯F-Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen betrachtet, so lässt sich diese als ein I₂F₂-Parallelogramm beschreiben. Neben zwei Fluorkontakten (I(1)⋯F(3) und I(1)⋯F'(3): jeweils 3,1430(15) Å) zu Fluoratomen benachbarter IF₄-Gruppen besitzt das Iod(V)-Zentrum noch einen weiteren Fluorkontakt zum Fluoratom F(1) einer benachbarten Arylgruppe (3,4479(18) Å). Die Iodatome sind Bestandteil einer Zickzackkette von

I_2F_2 -Parallelogrammen. Die Fluoratome, die nicht an intermolekularen Kontakten beteiligt sind, weisen erwartungsgemäß einen kürzeren I-F Bindungsabstand auf.

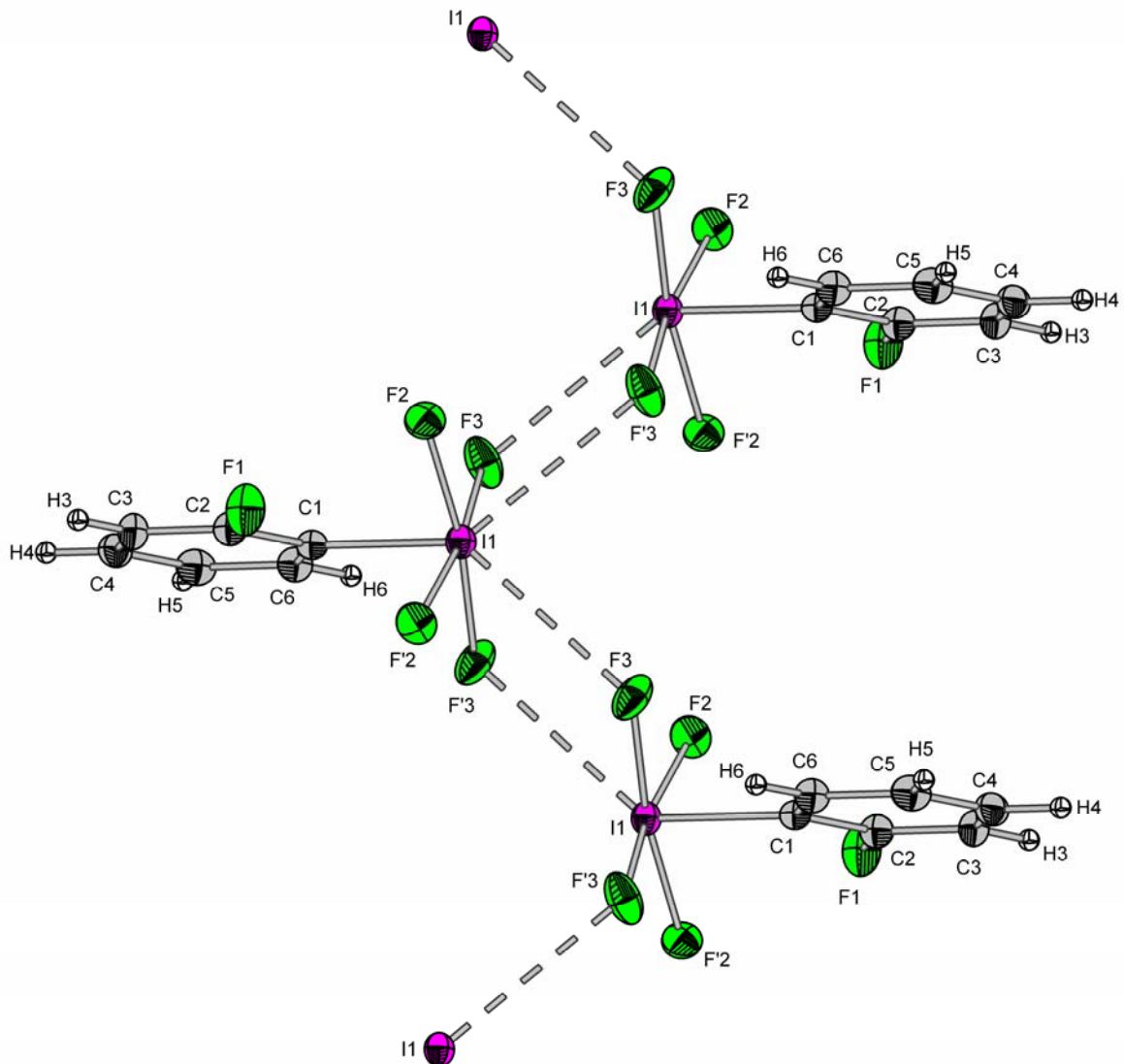


Abbildung 5: Darstellung der Kettenstruktur von 2-FC₆H₄IF₄. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Gegensatz zur $(I_2F_2)_n$ -Kettenstruktur bei 2-FC₆H₄IF₄ zeigt die Packung von 3-FC₆H₄IF₄ eine $(-I_2F_2-Fl)_n$ -Kettenstruktur. In Abbildung 6 wird ein Ausschnitt dieser Packung gezeigt. Dabei ist jede IF₄-Gruppe Teil eines I_2F_2 -Parallelogramms und Ausgangspunkt einer einfachen F \cdots I-Brücke zu einem anderen Nachbarmolekül. Dies führt zur Bildung einer Kette. Damit besitzt jedes Iodatome lediglich zwei Fluorkontakte (I(1) \cdots F'(22): 3,243(2) Å und I(1) \cdots F'(24): 3,186(2) Å) zu Fluoratomen benachbarter IF₄-Gruppen. Weitere Fluorkontakte sind nicht vorhanden.

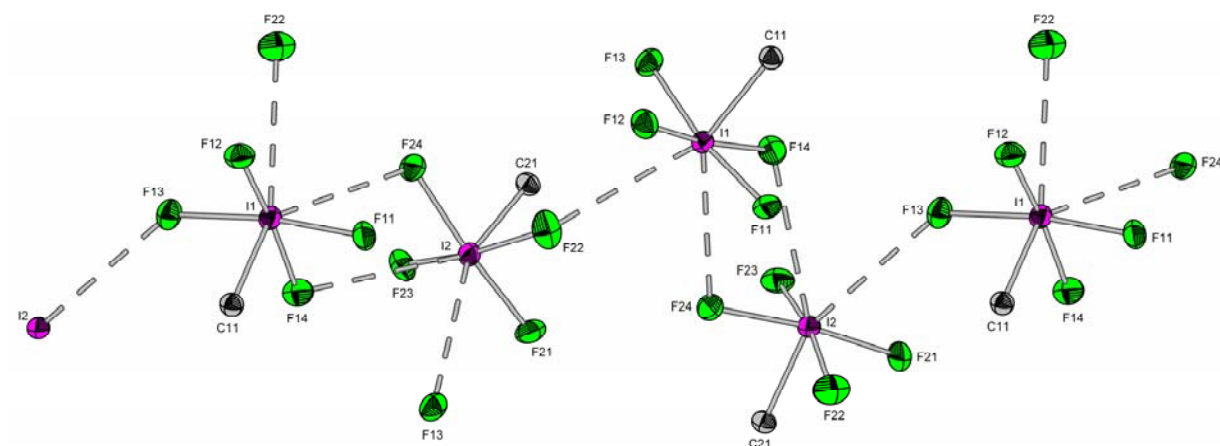
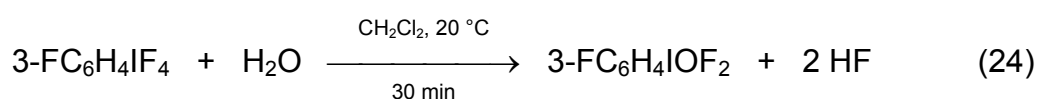
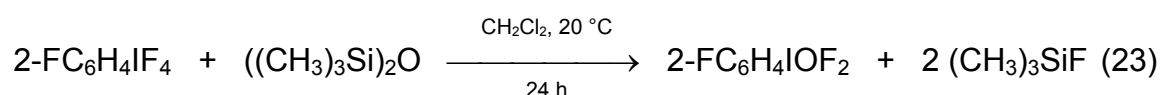


Abbildung 6: Darstellung der Kettenstruktur von 3-FC₆H₄IF₄. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der vollständigen 3-FC₆H₄-Gruppe verzichtet.

3.3 *Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von 2- und 3-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid*

Bereits 1936 beschrieben Ruff und Braida die Hydrolyse von IF_5 als eine exotherm verlaufende Reaktion. Neben IOF_3 wurde dabei auch zweikerniges I_2O_5 gebildet^[8]. Eine bessere Methode zur gezielten Substitution von zwei Fluoratomen durch ein Sauerstoffatom in IF_5 bietet die 1980 von Frohn beschriebene Umsetzung von IF_5 mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ im koordinierenden Lösemittel CH_3CN ^[77]. Analog dazu gelang auch die Darstellung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IOF}_2$ durch die Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$, allerdings nur sehr langsam (1 bis 2 Wochen)^[78]. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Aryliod(V)difluoridoxid bietet die Umsetzung von ArIO_2 mit Flusssäure bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ ^[44, 66].



In dieser Arbeit wurde zur Darstellung von $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ die Umsetzung von $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit stöchiometrischen Mengen $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 bei RT durchgeführt (Gl. 23). Bereits nach 24 h konnte die Bildung von kristallinem $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ aus der Reaktionslösung beobachtet werden. Farbloses $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ wurde in guter Ausbeute (81 %) erhalten. Für die Darstellung von $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ wurde H_2O als Fluor-Sauerstoff-Substitutionsreagenz verwendet (Gl. 24). Dazu wurde eine CH_2Cl_2 -Lösung von $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ bei RT mit einer äquivalenten Menge an H_2O versetzt. Der erhaltene voluminöse farblose Feststoff wurde isoliert und im Vakuum getrocknet (58 %).

Die DSC-Analyse zeigte für beide Feststoffe einen endothermen Effekt ($2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$: T_{Onset} bei $141,9\text{ }^\circ\text{C}$; $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$: T_{Onset} bei $148,9\text{ }^\circ\text{C}$), dem ein exothermer Effekt (Zersetzung) folgte ($2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$: T_{Onset} bei $233,5\text{ }^\circ\text{C}$; $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$: T_{Onset} bei $203,8\text{ }^\circ\text{C}$). Die exotherme Zersetzungsreaktion ist dabei im Vergleich zu den entsprechenden Fluoraryliod(V)dioxiden schwächer.

^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ zeigen erwartungsgemäß je zwei Signale (Tabelle 7). In CH_2Cl_2 erscheint die ^{19}F -Fluorresonanz der IOF_2 -Gruppe in $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ mit einem zur IF_4 -Gruppe in $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ vergleichbaren Verschiebungswert. Die Fluorresonanz der IOF_2 -Gruppe in $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ erscheint im Lösemittel CH_2Cl_2 im Vergleich zu $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ um 9,4 ppm zu höheren Frequenzen verschoben.

Tabelle 7: Vergleich der ^{19}F - und ^1H -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$, $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3$ und 4).

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]									
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{19}F -NMR		^1H -NMR ^a				
			IF_4/IOF_2	FC_6H_4	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_3CN	297	$-20,2^b$	$-105,9$	–	7,7	7,5	8,1	7,8
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_2Cl_2	297	$-15,1$	$-107,9$					
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	$-20,1^c$	$-105,3$	–	7,5	7,4	8,0	7,7
$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	$-94,0$	–	7,1	6,9	7,8	7,3
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_3CN	297	$-26,7$	$-107,5$	7,9	–	7,5	7,8	7,9
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_2Cl_2	297	$-24,0$	$-106,6$					
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	$-24,2$	$-107,5$	7,9	–	7,4	7,7	7,9
$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	$-110,6$	7,5	–	7,1	7,1	7,5
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2^{[66]}$	CH_3CN	297	$-26,9$	$-102,8$	$8,1^d$	$7,5^e$	–	$7,5^e$	$8,1^d$
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2^{[66]}$	CH_2Cl_2	297	$-24,5$	$-102,2$					
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CH_2Cl_2	297	$-23,2$	$-102,8$	$8,1^f$	$7,4^g$	–	$7,4^g$	$8,1^f$
$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CD_2Cl_2	297	–	$-114,2$	7,7	6,9	–	6,9	7,7

^a Die Zuordnung wurde durch $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationstechniken abgesichert^[72].

^b $J(\text{F}^{(1\text{F})}, \text{F}^2) = 5 \text{ Hz}$.

^c $J(\text{F}^{(1\text{F})}, \text{F}^2) = 19 \text{ Hz}$.

^d $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 9 \text{ Hz}$.

^f $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$.

^g $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8 \text{ Hz}$.

Im Vergleich mit den entsprechenden monovalenten Iodverbindungen $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ macht sich bei den drei isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ -Molekülen der stark elektronenziehende Charakter der IOF_2 -Gruppe in einer Verschiebung aller ^1H -Resonanzfrequenzen um ca. 0,3 bis 0,7 ppm zu höheren Frequenzen bemerkbar. Eine ähnliche Verschiebungstendenz wurde auch bei den $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ -Verbindungen gefunden.

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2$ und 3).

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]								
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{13}C -NMR					
			C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_3CN	297	140,1	158,8 ^a	118,7	127,5 ^b	125,6	137,6 ^c
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CH_3CN	297	81,2	161,9	116,1	126,6	139,9	130,9
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	CH_3CN	297	154,5	114,9 ^d	163,7 ^e	122,0 ^f	133,2 ^g	123,7
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	CH_3CN	297	93,8	125,0	162,7	115,4	132,2	134,0

^a $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 252 \text{ Hz}$.^b $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 3 \text{ Hz}$.^c $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8 \text{ Hz}$.^d $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 26 \text{ Hz}$.^e $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253 \text{ Hz}$.^f $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21 \text{ Hz}$.^g $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8 \text{ Hz}$.

In Tabelle 8 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ zusammengestellt. Die meisten ^{13}C -Resonanzfrequenzen werden im Vergleich zu den entsprechenden Monofluoriodbenzenen hochfrequent verschoben. Besonders deutlich fällt dies für C^1 aus. Hier wird bei beiden $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Monofluoriodbenzenen der Verschiebungswert um ca. 60 ppm zu höheren Frequenzen beobachtet. Bedingt durch den induktiven Effekt der IOF_2 -Gruppe (+I-Substituent)^[79] erfolgt die Verschiebung von σ -Elektronendichte von C^1 hin zum Iod(V)-Zentrum, was eine starke Entschirmung von C^1 zur Folge hat. Die Resonanzfrequenzen C^2 und C^6 in 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ zeigen im Vergleich zu 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ eine Abschirmung um jeweils ca. 10 ppm.

In Tabelle 9 sind die Ramanfrequenzen mit den entsprechenden Zuordnungsvorschlägen für charakteristische I-O- und IF_2 -Valenzschwingungen von $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ ($x = 2, 3$ und 4) angegeben. Die Zuordnung dieser Banden in den Monofluoraryl(iod(V))difluoridoxiden erfolgt zum einen nach Vergleich mit den entsprechenden Monofluoriodbenzenen, Monofluoraryl(iod(V))dioxiden und Monofluoraryl(iod(V))tetrafluoriden und zum anderen durch den Vergleich mit den berechneten Frequenzen und Intensitäten. Neben den Frequenzen der Aryliod(V)difluoridoxide werden zum Vergleich auch die entsprechenden Frequenzen von IOF_3 und $\text{IF}_2(\text{O})\text{OCH}_3$ aufgelistet.

Tabelle 9: Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in 2-FC₆H₄IOF₂, 3-FC₆H₄IOF₂ und 4-FC₆H₄IOF₂.

Raman								
2-FC ₆ H ₄ IOF ₂		3-FC ₆ H ₄ IOF ₂		4-FC ₆ H ₄ IOF ₂ ^a		IOF ₃	IF ₂ (O)OCH ₃	Zuordnung
Exp. ^b	Ber. ^c	Exp. ^b	Ber. ^c	Exp.	Ber. ^c	Exp. ^[80]	Exp. ^[81]	
851(51)	872(5)	815(72)	879(12)	795(90)	877(15)	878(100)	826(57)	ν (I=O)
824(86)		705(100)		788(100)		851(7)		
						515(15)	617(12)	ν_{as} (IF ₂)
536 (37)	601(<<1)	544(13)	578(<<1)	543(22)	573(<<1)	506(3)		
493(100)	550(7)	461(10)	534(5)	518(19)	529(10)	543(84)	595(100)	ν_{s} (IF ₂)

^a 4-FC₆H₄IOF₂ aus Laborbestand.^b Das vollständige Raman-Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.^c B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

In 2-FC₆H₄IOF₂ werden die intensiven Banden bei 851 cm^{-1} und 824 cm^{-1} der I-O-Valenzschwingung zugeordnet. Die entsprechende Valenzschwingung in 3-FC₆H₄IOF₂ wird den Banden bei 815 cm^{-1} und 705 cm^{-1} zugeordnet. Im Vergleich mit IOF₃ (I=O: 1,71(4) Å)^[23] korreliert die Verschiebung der I-O-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen in 2-FC₆H₄IOF₂ (I=O: 1,7741(15) Å) und 3-FC₆H₄IOF₂ (I=O: 1,755(6) Å) mit einem größeren I-O Abstand. In 4-FC₆H₄IOF₂ werden die Banden der I-O-Valenzschwingung bei 795 cm^{-1} und 788 cm^{-1} zugeordnet. Die Banden bei 536 cm^{-1} , 544 cm^{-1} , 543 cm^{-1} werden der asymmetrischen IF₂-Valenzschwingung in 2-FC₆H₄IOF₂, 3-FC₆H₄IOF₂ und 4-FC₆H₄IOF₂ zugeordnet. Die symmetrische IF₂-Valenzschwingung ist im Vergleich zu IOF₃ bzw. IF₂(O)OCH₃ in 2-FC₆H₄IOF₂ mit 493 cm^{-1} , in 3-FC₆H₄IOF₂ mit 461 cm^{-1} und in 4-FC₆H₄IOF₂ mit 518 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Banden bei kleineren Frequenzen wurden aufgrund von Überlagerungen nicht zugeordnet. Die Banden der Arylgruppen entsprechen denen im zugehörigen Monofluoriodbenzen.

3.3.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-FC₆H₄IOF₂ und 3-FC₆H₄IOF₂

Eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten von 2-FC₆H₄IOF₂ und 3-FC₆H₄IOF₂ wird in Tabelle 10 gegeben. Neben den Abbildungen für die Molekülstrukturen von 2-FC₆H₄IOF₂ (Abbildung 7) und 3-FC₆H₄IOF₂ (Abbildung 8) werden ausgewählte Strukturparameter, wie Abstände und Winkel, in Tabelle 11

zusammengestellt. Einkristalle von 2-FC₆H₄IOF₂, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten bei RT nach 24 h aus der CH₂Cl₂-Reaktionslösung von 2-FC₆H₄IF₄ und ((CH₃)₃Si)₂O erhalten werden. 2-FC₆H₄IOF₂ kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 6,9559(3)$ Å, $b = 9,3654(4)$ Å und $c = 12,5970(5)$ Å und den Winkeln $\alpha = 109,633(2)^\circ$, $\beta = 105,736(2)^\circ$ und $\gamma = 92,011(2)^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich 4 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige 2-FC₆H₄IOF₂-Moleküle, die sich strukturell nur geringfügig voneinander unterscheiden.

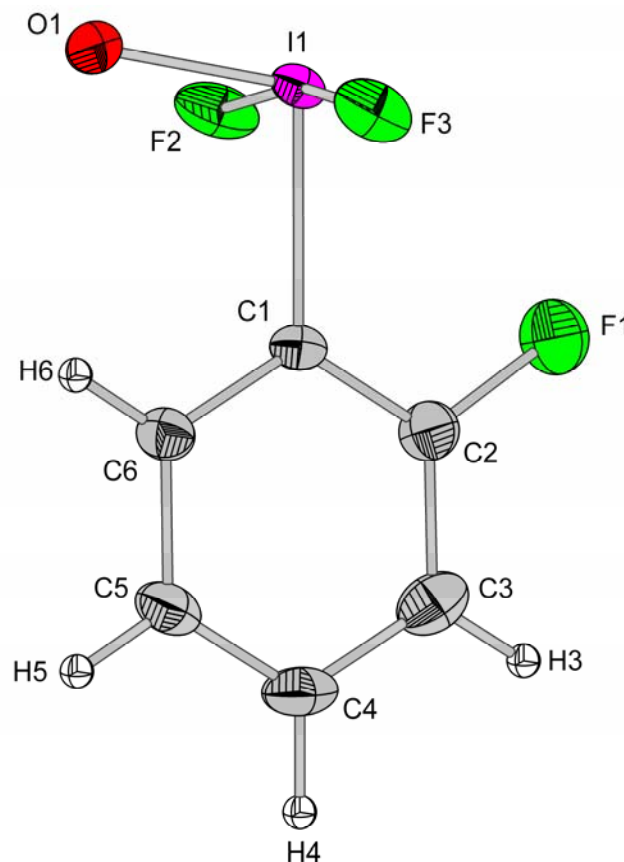


Abbildung 7: Molekülstruktur von 2-FC₆H₄IOF₂. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des zweiten Moleküls verzichtet.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 3-FC₆H₄IOF₂ wurden durch die Diffusion von Luftfeuchtigkeit in eine CH₂Cl₂-Lösung von 3-FC₆H₄IF₄ (Aufbewahrung der Lösung in einem FEP-Inliner) nach mehreren Wochen erhalten. 3-FC₆H₄IOF₂ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 21,9635(16)$ Å, $b = 4,3071(3)$ Å und $c = 15,7211(12)$ Å und den Winkeln $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,496(1)^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$.

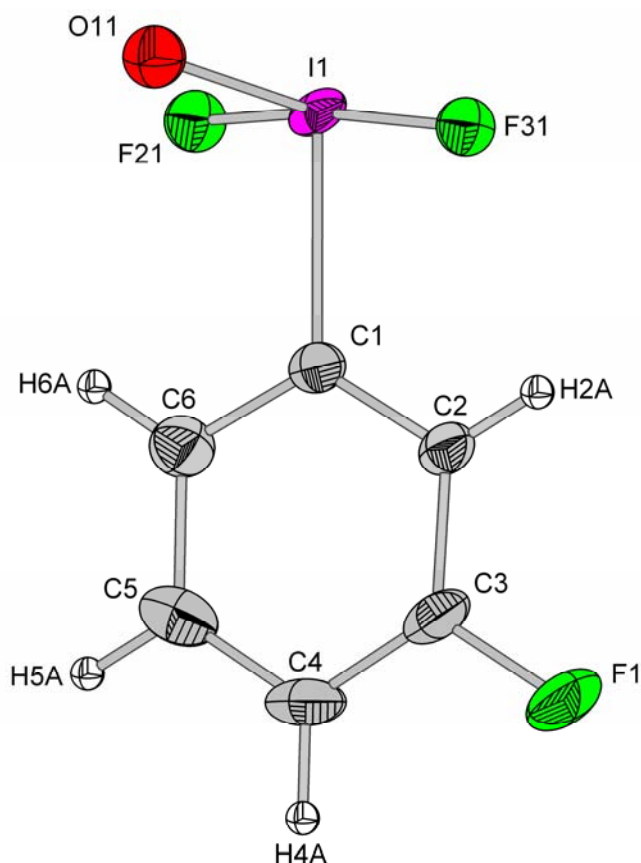


Abbildung 8: Molekülstruktur von 3-FC₆H₄IOF₂. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung wird hier nur ein Parametersatz der zweifach fehlgeordneten IOF₂-Gruppe gezeigt.

In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Im kristallographisch unabhängigen Molekül sind das Sauerstoffatom sowie beide Fluoratome der IOF₂-Gruppe zweifach fehlgeordnet. Beide im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Strukturen, 2-FC₆H₄IOF₂ und 3-FC₆H₄IOF₂, besitzen entsprechend der VSEPR-Theorie eine ν -trigonal-bipyramidale Struktur mit annähernd lokaler C_s-Symmetrie am Iodatome und sind mit den in der Literatur beschriebenen Strukturen von C₆H₅IOF₂^[45], 4-FC₆H₄IOF₂^[66] und C₆F₅IOF₂^[78] vergleichbar. Dabei besitzt die IOF₂-Gruppe eine T-förmige Geometrie, bei der das Sauerstoffatom senkrecht zur nahezu linearen IF₂-Triade angeordnet ist. Die Ebene der Arylgruppe in x-FC₆H₄IOF₂ bildet mit der linearen IF₂-Einheit der T-förmigen IOF₂-Gruppe einen Winkel von 80,97(17) ° (Abbildung 9) bzw. 25,4(3) ° (Abbildung 10) (x = 2 bzw. 3).

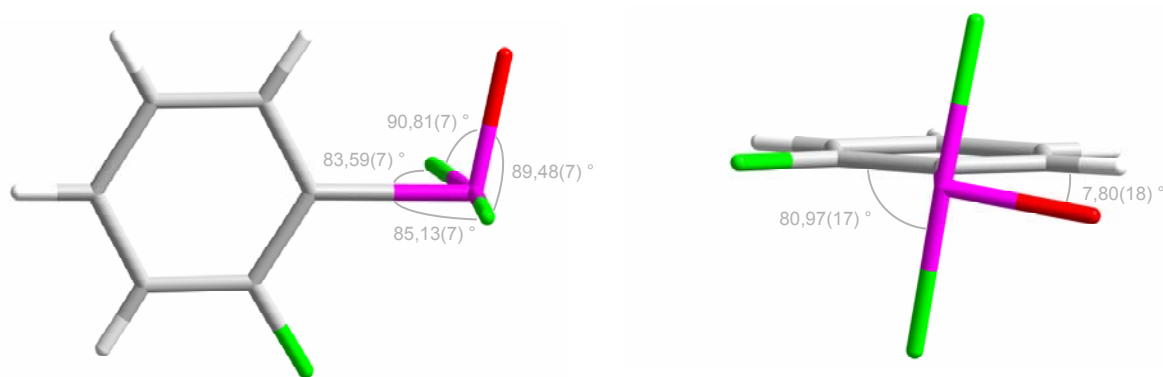


Abbildung 9: Molekülgeometrie von 2-FC₆H₄IOF₂.

In 2-FC₆H₄IOF₂ liegt dementsprechend das Sauerstoffatom annähernd in einer Ebene mit dem Arylring und erlaubt eine agostische Beziehung von F² (C-gebunden) mit dem Iodatome der IOF₂-Gruppe (I(1)⋯F(1) = 3,0840(15) Å).

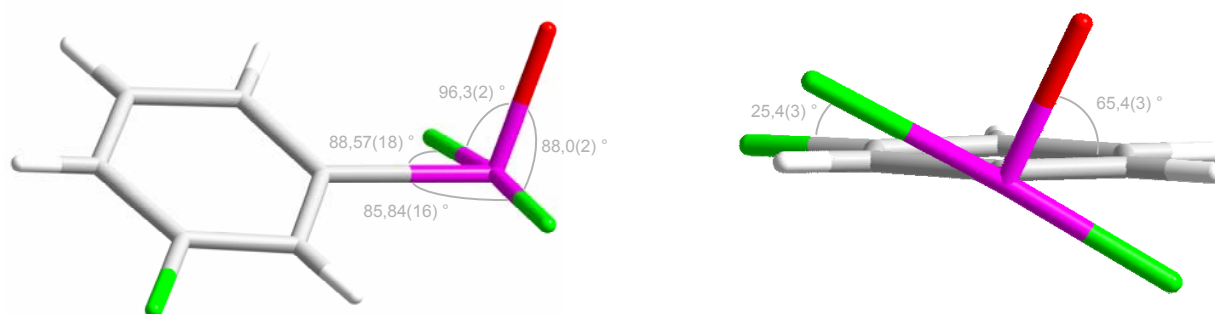


Abbildung 10: Molekülgeometrie von 3-FC₆H₄IOF₂.

Die mittlere I-F Bindungslänge sowohl in 2-FC₆H₄IOF₂ (1,96(9) Å) als auch in 3-FC₆H₄IOF₂ (1,95(3) Å) lässt sich mit den Bindungsverhältnissen in weiteren Aryliod(V)difluoridoxiden (C₆H₅IOF₂ (1,94(2) Å)^[45], 4-FC₆H₄IOF₂ (1,96(2) Å)^[66] und C₆F₅IOF₂ (1,95(1) Å)^[78]) vergleichen. Für die Stammverbindung IOF₃ wurde ein im Vergleich zu den Aryliod(V)difluoridoxiden kürzerer mittlerer I-F Abstand von 1,88(2) Å^[23] gefunden. In 2-FC₆H₄IF₂ sind die I-F Bindungslängen aufgrund der kleineren effektiven Ladung des Iod(III)-Zentrums mit 2,015(5) Å und 2,014(4) Å etwas länger^[66]. Der I-O Abstand in 2-FC₆H₄IOF₂ (I(1)-O(1): 1,7741(15) Å) und 3-FC₆H₄IOF₂ (I(1)-O(11): 1,755(6) Å) entspricht dem Abstand einer typischen I-O Doppelbindung. Als Beispiel kann hier die Stammverbindung IOF₃ (1,71(4) Å)^[23] dienen. Ferner können zum Vergleich C₆H₅IOF₂ (1,78(2) Å)^[45], 4-FC₆H₄IOF₂ (1,784(3) Å)^[66] und C₆F₅IOF₂ (1,762(1) Å)^[78] angeführt werden.

Tabelle 10: Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von 2-FC₆H₄IOF₂ und 3-FC₆H₄IOF₂.

	2-FC ₆ H ₄ IOF ₂	3-FC ₆ H ₄ IOF ₂
Empirische Formel	C ₆ H ₄ F ₃ IO	C ₆ H ₄ F ₃ IO
Messtemperatur	193(±2) K	120(±2) K
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 6,9559(3) Å, α = 109,633(2) °	<i>a</i> = 21,9635(16) Å, α = 90 °
	<i>b</i> = 9,3654(4) Å, β = 105,736(2) °	<i>b</i> = 4,3071(3) Å, β = 106,496(1) °
	<i>c</i> = 12,5970(5) Å, γ = 92,011(2) °	<i>c</i> = 15,7211(12) Å, γ = 90 °
Z	4	8
Dichte (berechnet)	2,488 g/cm ³	2,571 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	4,337 mm ⁻¹	4,482 mm ⁻¹
F(000)	512	1024
Kristallabmessungen	0,28 x 0,24 x 0,18 mm ³	0,43 x 0,10 x 0,09 mm ³
Diffraktometer	Siemens SMART	Bruker AXS SMART APEX
	(3-Achsen-Goniometer) Mit APEX II Flächenzähler	mit APEX II Flächenzähler
Scan Bereich (°)	1,80 ° bis 30,38 °	1,93 ° bis 28,06 °
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	22474	6645
Unabhängige Reflexe	4199 [<i>R</i> _(int) = 0,0438]	1724 [<i>R</i> _(int) = 0,0273]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch	
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen <i>F</i> ²	
Reflexe / „restraints“ / Parameter	4039 / 0 / 200	1724 / 7 / 99
<i>R</i> mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0197, <i>wR</i> ₂ = 0,0486	<i>R</i> ₁ = 0,0265, <i>wR</i> ₂ = 0,0639
Restelektronendichte	0,775 und -0,698 eÅ ⁻³	0,989 und -0,982 eÅ ⁻³
verwendete Programme ^[75, 76]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL	

Den Raumbedarf dieser I-O Doppelbindung vergleichen Chrste und Oberhammer mit dem von Cl=O in ClOF₃^[82]. Die I=O- wie auch die Cl=O-Doppelbindung als auch das freie Elektronenpaar haben im Vergleich zur Halogen-Sauerstoff-Einfachbindung einen höheren Raumbedarf und bevorzugen deshalb äquatoriale Positionen in ψ -trigonal-bipyramidalen Molekülen. Im Gegensatz zum freien Elektronenpaar verhält sich die Doppelbindung allerdings nicht zylindersymmetrisch, so dass die sterische Abstoßung der π -Elektronenanteile in axialer Richtung größer ist als in äquatorialer Richtung. Im ClOF₃ führt dies zu einer Verzerrung der beiden axial angeordneten Fluoratome (*F*_(ax)-Cl-*F*_(ax): 170,5(41) °) in Richtung des Raumes zwischen dem äquatorial angeordneten Fluoratom und dem freien Elektronenpaar. Dieser Effekt wird

auch bei weiteren trigonal-bipyramidalen Iod(V)-Verbindungen vom Typ AX_3OE , wie IOF_3 ^[23], $C_6H_5IOF_2$ ^[45] und $IF_2(O)OCH_3$ ^[81] beobachtet. Die Molekülstrukturen von 2- $FC_6H_4IOF_2$ und 3- $FC_6H_4IOF_2$ zeigen ein ähnliches Bild. Die IF_2 -Triade ist hier mit einem $F_{(ax)}-I-F_{(ax)}$ -Winkel von 168,59(5) ° in 2- $FC_6H_4IOF_2$ bzw. 173,67(19) ° in 3- $FC_6H_4IOF_2$ in Richtung der äquatorialen C-I-Bindung gestaucht.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter von 2- $FC_6H_4IOF_2$ und 3- $FC_6H_4IOF_2$.

2- $FC_6H_4IOF_2$ ^a		3- $FC_6H_4IOF_2$ ^b	
Abstand [Å]		Abstand [Å]	
I(1)-F(2)	1,9605(13)	I(1)-F(21)	1,838(4)
I(1)-F(3)	1,9619(13)	I(1)-F(31)	2,071(4)
I(1)-O(1)	1,7741(15)	I(1)-O(11)	1,755(6)
I(1)-C(1)	2,0762(19)	I(1)-C(1)	2,093(3)
C-C	1,372(3) - 1,389(4)	C-C	1,374(6) – 1,391(6)
I(1)···O(1)	2,8731(15)	I(1)···F(31)	2,886(4)
I(1)···F(12)	3,2727(14)	I(1)···F(1)	3,213(3)
I(1)···F(13)	2,9738(15)	I(1)···O(11)	2,619(6)
Winkel [°]		Winkel [°]	
F(2)-I(1)-F(3)	168,59(5)	F(21)-I(1)-F(31)	173,67(19)
O(1)-I(1)-F(2)	90,81(7)	O(11)-I(1)-F(21)	96,3(2)
O(1)-I(1)-F(3)	89,48(7)	O(11)-I(1)-F(31)	88,0(2)
F(2)-I(1)-C(1)	83,59(7)	F(21)-I(1)-C(1)	88,57(18)
F(3)-I(1)-C(1)	85,13(7)	F(31)-I(1)-C(1)	85,84(16)

^a Wiedergabe der Parameter von Molekül 1. Molekül 2 besitzt vergleichbare Parameter

^b Zur Vereinfachung wird hier nur ein Parametersatz der zweifach fehlgeordneten IOF_2 -Gruppe aufgeführt.

Die Packung von 2- $FC_6H_4IOF_2$ ergibt eine Kettenstruktur mit jeweils zwei symmetrieunabhängigen 2- $FC_6H_4IOF_2$ -Molekülen. Die Betrachtung der intermolekularen I···O-Wechselwirkungen (I(1)···O(1): 2,8731(15) Å) zwischen dem Iodzentrum I(1) und dem Sauerstoffatom O(1) einer benachbarten IOF_2 -Gruppe lässt sich annähernd als ein I_2O_2 -Parallelogramm beschreiben und wird in Abbildung 11 und Abbildung 12 in gelb dargestellt.

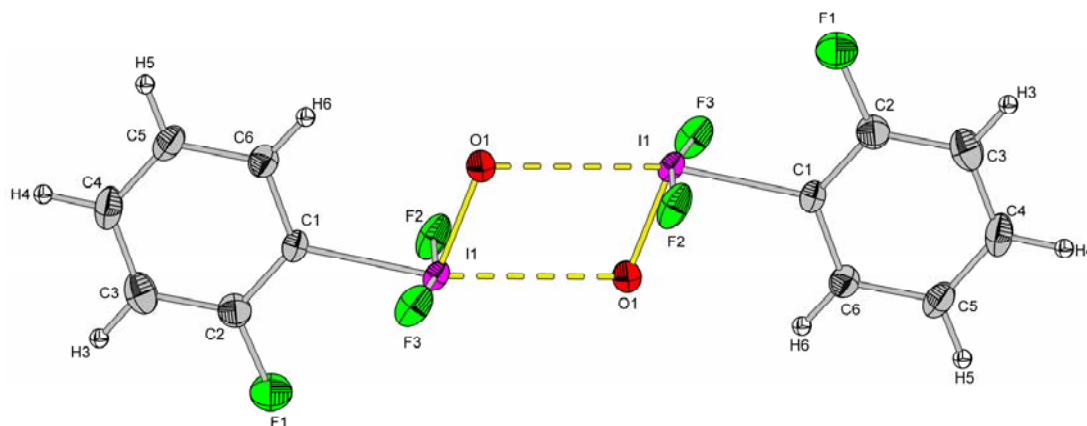


Abbildung 11: Ausschnitt der Kettenstruktur von 2-FC₆H₄IOF₂. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Iodzentrum I(1) besitzt neben der intramolekularen I⋯F-Wechselwirkung zum Fluoratom (F²) (3,0840(15) Å) zwei weitere intermolekulare I⋯F-Wechselwirkungen (I(1)⋯F(12): 3,2727(14) Å und I(1)-F(13): 2,9738(15) Å) zu Fluoratomen der IOF₂-Gruppe zweier benachbarter Moleküle. Damit resultiert eine verzerrte oktaedrische Umgebung des Iodzentrums I(1). Die intermolekularen I⋯F-Kontakte verknüpfen die I₂O₂-Dimere zu Zickzackketten und können, wie in Abbildung 12 rot dargestellt, als I₂F₂-Parallelogramm beschrieben werden.

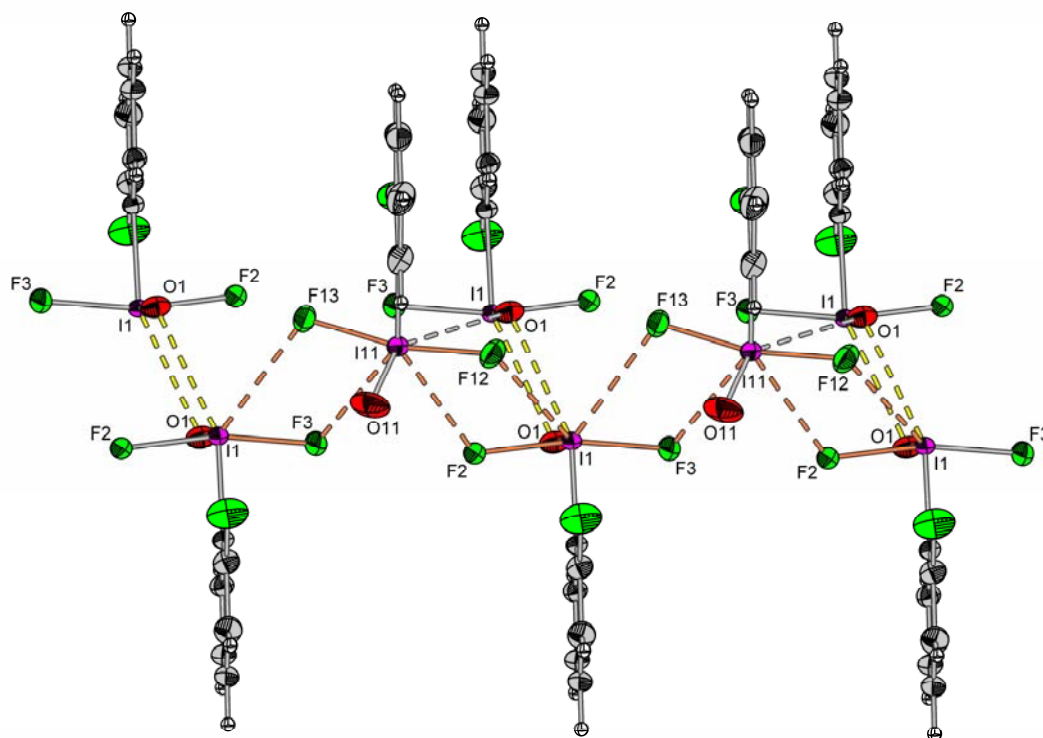


Abbildung 12: Darstellung der Kettenstruktur von 2-FC₆H₄IOF₂. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auch in der Kristallstruktur von 3-FC₆H₄IOF₂ lässt sich eine Kettenstruktur ausmachen. Der Aufbau dieser Kette erfolgt durch I···O-Kontakte (I(1)···O(11): 2,619(6) Å) des Iodzentrums zu einem Sauerstoffatom eines benachbarten Moleküls. In dieser Struktur liegt also eine (I=O···I=O)_n Kettenstruktur vor (Abbildung 13). Die Verknüpfung der Ketten erfolgt über Fluorbrücken (I(1)···F(31): 2,886(4) Å) zwischen dem Iodzentrum und den Fluoratomen der benachbarten IOF₂-Gruppe. Dabei werden I₂F₂-Parellelogramme als Verbindungselemente der Ketten ausgebildet. Zur Vervollständigung der Packungsbeschreibung sei erwähnt, dass jedes Iodzentrum eine weitere I···F-Wechselwirkung (I(1)···F(1): 3,213(3) Å) zu einem benachbarten Fluoratom (F³) besitzt.

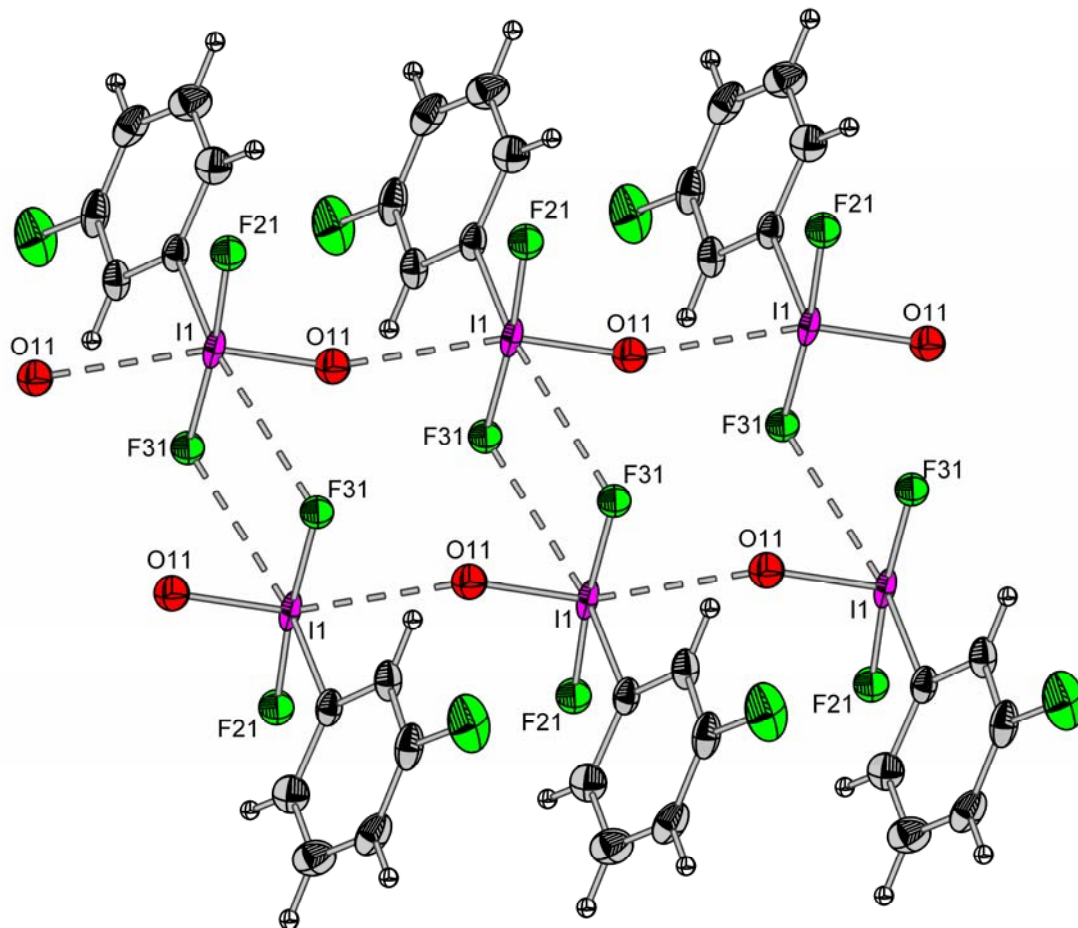
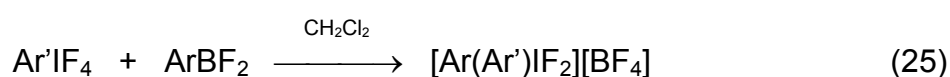


Abbildung 13: Darstellung der Kettenstruktur von 3-FC₆H₄IOF₂. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Vereinfachung wird hier nur ein Parametersatz der zweifach fehlgeordneten IOF₂-Gruppe gezeigt.

3.4 ***Bis(pentafluorophenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften***

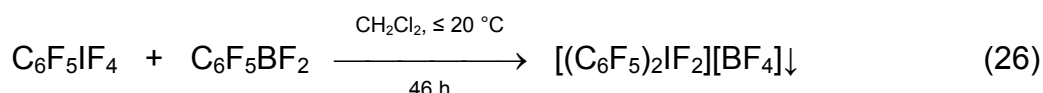
Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Einführung einer weiteren Arylgruppe in Aryliod(V)tetrafluoride und damit die Synthese von Salzen mit Diaryldifluoriod(V)-Kationen sowie Untersuchungen zu deren Reaktivität. Für die Darstellung von Verbindungen mit Diaryldifluoriod(V)-Kationen lassen sich prinzipiell unterschiedliche Wege diskutieren. 1972 beschrieb Yagupol'skii die Darstellung von Salzen mit den Diaryldifluoriod(V)-Kationen $[(C_6H_5)_2IF_2]^+$ und $[(4-FC_6H_4)_2IF_2]^+$ und zwar ausgehend von $[(C_6H_5)_2IO][O_2CCF_3]$ bzw. $[(4-FC_6H_4)_2IO][O_2CCF_3]$ ^[56] durch eine Sauerstoff-Fluor-Substitutionsreaktion mit SF_4 . Hierbei sei angemerkt, dass Diaryliodosyl(V)-Verbindungen durch basenkatalysierte Selbstkondensation von $ArIO_2$ dargestellt wurden und sich diese Methode damit auf die Darstellung symmetrischer Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen beschränkt. Eine Übertragung der Selbstkondensation auf die Darstellung von $[(C_6F_5)_2IO]^+$ -Salzen ist nicht möglich, da in Anwesenheit starker Basen ein nukleophiler Angriff auf die I-C-Bindung stattfindet^[83] und so zur Bildung von C_6F_5H führt. Eine alternative Möglichkeit bietet die Übertragung von Arylgruppen auf Aryliod(V)tetrafluorid im Lewis-sauren Milieu. Nielinger beobachtete 1992 erstmals die Bildung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ bei der Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ mit $K[(C_6F_5)_2BF_2]$ in Gegenwart von BF_3 ^[37]. 2003 berichtete Fritzen über $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ als Nebenprodukt im Reaktionsproduktgemisch der Umsetzung von IF_5 mit Lewis-saurem $C_6F_5BF_2$ ^[59]. In beiden Fällen stellte $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ nur eine von mehreren Komponenten eines Gemisches dar, wobei unter anderem auch die verwandte Iod(III)-Verbindung $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ zugegen war.

Ein gezielter Weg zur Synthese von symmetrischen und asymmetrischen Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen wird in dieser Arbeit aufgezeigt. Dabei wird Lewis-saures Aryldifluorboran mit Aryliod(V)tetrafluorid in dem polaren schwach koordinierenden Lösemittel CH_2Cl_2 umgesetzt (Gl. 25).



3.4.1 **Synthese von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$**

Die Darstellung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ erfolgte in einer langsamen Substitutionsreaktion (46 h bei RT) durch die Umsetzung eines 5 %igen Überschusses an $C_6F_5IF_4$ mit Lewis-saurem $C_6F_5BF_2$ in CH_2Cl_2 (Gl. 26).



Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion aufzuzeigen, wurde eine Umsetzung mit einem zweifachen Überschuss an $C_6F_5BF_2$ bei $-40\text{ }^\circ C$ versucht. Selbst nach 5 Wochen war praktisch keine Umsetzung in der Reaktionslösung ($C_6F_5BF_2$: 71 mol-%; $C_6F_5IF_4$: 29 mol-%) zu beobachten. Bei der 1 : 1 Umsetzung wurde am Ende der Reaktion bei $20\text{ }^\circ C$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch in der Mutterlauge neben geringen Mengen an nicht umgesetztem $C_6F_5BF_2$ (0,06 mmol, 3 %) und $C_6F_5IF_4$ (0,35 mmol, 18 %) zusätzlich noch C_6F_5H (0,05 mmol, 3 %) und C_6F_5Cl (0,01 mmol, < 1 %) detektiert. Bei dieser Reaktion fiel kristalliner, schwach gelber Feststoff schon bei einer Temperatur $\leq 20\text{ }^\circ C$ aus (Ausbeute: 61 %). Der sehr hygroskopische Feststoff enthielt neben $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (95 mol-%), noch $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (4 mol-%) sowie $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ (1 mol-%). Letzteres Produkt dürfte dabei aus der Hydrolyse von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ resultieren. Ein Grund für die Hydrolyse liegt wohl in der Diffusion von H_2O durch die Wand des FEP-Gefäßes.

Die Darstellung des Zielproduktes $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ lässt sich als Fluor-Aryl-Substitutionsreaktion in der hypervalenten F-I-F-Bindung von $C_6F_5IF_4$ mit $C_6F_5BF_2$ beschreiben. Durch Wechselwirkungen zwischen einem der negativ polarisierten Fluoratome in der hypervalenten F-I-F-Bindungstriade in $C_6F_5IF_4$ mit dem Lewis-sauren Borzentrum wird die Elektrophilie des Iod(V)-Zentrums erhöht und gleichzeitig die Nukleophilie des *ipso*-C-Atoms der Arylgruppe im Boran vergrößert (Abbildung 14). Damit wird die Einführung der zweiten C_6F_5 -Gruppe in die elektrophile Sphäre des Iodzentrums möglich. Es sei daran erinnert, dass es sich sowohl bei $C_6F_5IF_4$ als auch bei $C_6F_5BF_2$ um Lewis-Säuren handelt. Bei den Fluoratomen der IF_4 -Gruppe in $C_6F_5IF_4$ lässt sich die Lewis-Acidität auf die hohe Partialladung des Zentralatoms von Iod zurückführen. Die Lewis-Acidität von $C_6F_5BF_2$ wird durch das

leere p-Orbital am Boratom, welches nur partiell durch eine p-p- π -Wechselwirkung mit dem elektronenarmen Aromaten und Fluor populiert wird, hervorgerufen. Bezogen auf die harte Base Fluorid stellt $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ die bei weitem effektivere Lewis-Säure dar. So sind Salze mit dem Anion $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ bekannt^[84, 85], während es in der Literatur keinen Hinweis auf Salze mit dem $[\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_5]^-$ -Anion gibt.

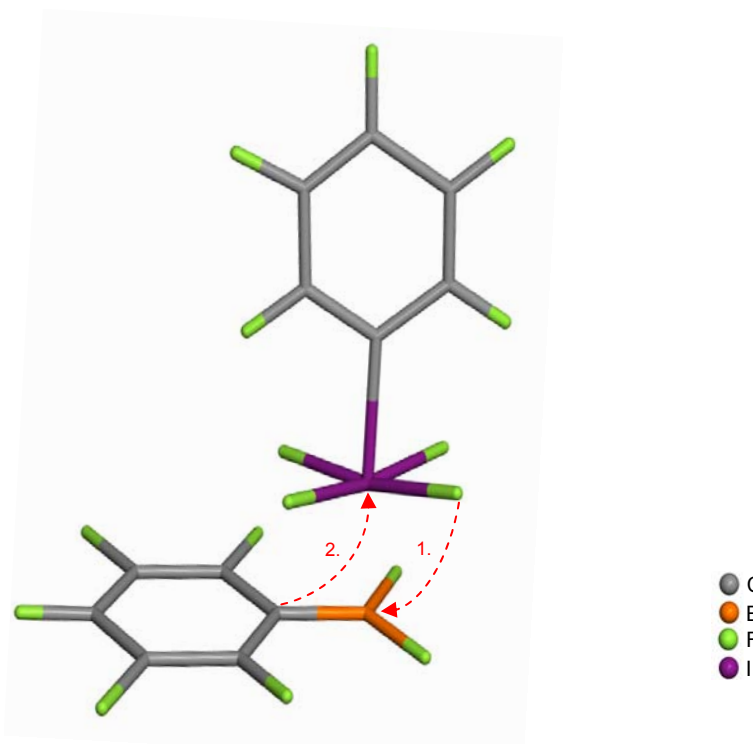


Abbildung 14: Schema zum Ablauf der Fluor-Aryl-Substitution an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$.

Für die Diskussion des Reaktionsablaufes muss darauf hingewiesen werden, dass die Basizität der iod- bzw. borgebundenen Fluoratome in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ sehr unterschiedlich ist, und zwar ist die Partialladung der Fluoratome in $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ deutlich niedriger als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$. Die ausgeprägte negative Partialladung der iodgebundenen Fluoratome in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ erklärt sich durch die Mehrzentrenbindung der IF_4 -Gruppe (5Z-8E). Die Fluor-Aryl-Substitution an $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ lässt sich wie folgt erklären: Ein Fluoratom einer hypervalenten F-I-F-Triade geht als Base mit der Lewis-Säure $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ eine Wechselwirkung (keine Fluoridübertragung) ein. Dabei ändert sich die trigonalplanare Umgebung an Bor und pyramidalisiert. Mit steigendem sp^3 -Charakter von Bor wird die B-C-Bindung geschwächt. Parallel zum wachsenden Borat-Charakter steigt auch die Nukleophilie der Arylgruppe. Da durch die Fluorid-Donor-Aktivität von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ die Elektrophilie des Iod(V)-Zentrums gestiegen ist, kann die nukleophile Arylgruppe leicht von Bor auf Iod übertragen werden. Die Zwischenprodukte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$

und BF_3 führen schließlich einen schnellen Fluoridtransfer durch. Die resultierende salzartige Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ wird insbesondere durch den Gewinn an Gitterenergie stabilisiert.

3.4.1.1 *Versuche zur Abtrennung des Nebenproduktes $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$*

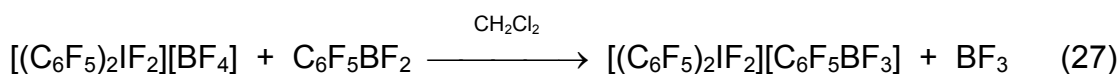
Die Synthese der Diaryldifluorid(V)-Verbindung wurde immer begleitet von der Bildung von Bis(pentafluorphenyl)iod(III)tetrafluoroborat. Erklärungsversuche für dessen Bildung werden nachfolgend gegeben. Zur Reinigung wurde ein Weg gefunden, bei dem das Salzgemisch, bestehend aus $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$, beides in CH_2Cl_2 unlösliche Salze, in CH_2Cl_2 suspendiert wurde und mit einer CH_2Cl_2 Lösung von $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ oder besser $[\text{NBu}_4][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ versetzt wurde. In Gegenwart dieser Ammoniumfluoroborate löste sich die Iod(V)-Verbindung nur teilweise, aber die Iod(III)-Verbindung vollständig. In der Mutterlauge des Digeriervorgangs mit $[\text{NBu}_4][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ wurden neben $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (17 mol-%), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (11 mol-%), $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ (71 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1 mol-%) und $[\text{BF}_4]^-$ (28 mol-%) detektiert. Der zurückbleibende Feststoff (73 %)^a enthielt reines $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$. Es ist wichtig zu erwähnen, dass in Gegenwart des $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ -Anions innerhalb von 90 min keine nukleophile Addition einer weiteren C_6F_5 -Gruppe auf das elektrophile $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation stattfand. Eliminierungsprodukte, wie C_6F_6 oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, die als Indikator für eine instabile Zwischenstufe wie z. B. $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{IF}_2$ zu erwarten sind, wurden nicht beobachtet. Einzig Spuren an $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1 mol-%), die auch aus der Protodeborelierung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ stammen können, werden in der Mutterlauge gefunden.

Der Reaktionsweg für die Bildung des Reduktionsproduktes $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Bei der Reduktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ gibt es deshalb auch noch keine exakten Nachweise für das aktive Reduktionsmittel. Die experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, dass $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ auf mehr als einem Reaktionskanal gebildet werden kann. Im folgenden Abschnitt werden mehrere Möglichkeiten für die Bildung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ diskutiert.

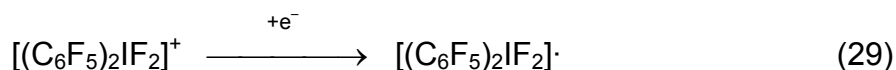
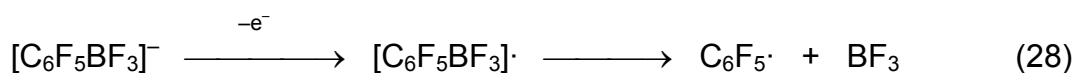
^a Ausbeute bezogen auf eingesetztes $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Zum einen lässt sich die Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ durch das Lösemittel bzw. einen reduzierend wirkenden Bestandteil des Lösemittels, wie z. B. negativ polarisierte Chloratome in CH_2Cl_2 , diskutieren. Analoge Beispiele sind bereits aus der Xenon(II)-Chemie bekannt. Lösemittel wie $CHCl_3$, CH_2Cl_2 bzw. CCl_4 werden dabei vom Fluorierungsmittel XeF_2 in Gegenwart von Lewis-Säuren attackiert^[86]. NMR-spektroskopisch konnten die aus der Reaktion der Iod(V)-Verbindung mit CH_2Cl_2 unter Lewis-sauren Bedingungen stammenden leicht flüchtigen Komponenten, wie CH_2ClF , $CHFCl_2$ oder CH_2F_2 aber nicht nachgewiesen werden.

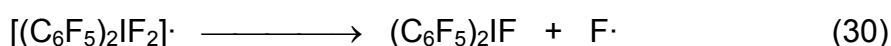
Eine weitere Möglichkeit, die Bildung des Reduktionsproduktes zu erklären, geht davon aus, dass die Zwischenprodukte $(C_6F_5)_2IF_3$ und BF_3 unabhängig voneinander zum Zielprodukt reagieren. Bei einer lokalen Überkonzentration an $C_6F_5BF_2$ kann dieses an Stelle von BF_3 ein Fluoridion aus $(C_6F_5)_2IF_3$ abstrahieren und $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ bilden. Das gleiche Produkt kann auch in einer Folgereaktion gemäß Gleichung 27 aus $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ und überschüssigem $C_6F_5BF_2$ gebildet werden.



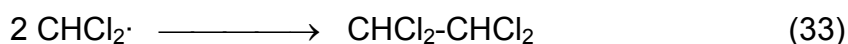
$[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ konnte aber weder in der Reaktionsmutterlauge noch in der CH_3CN -Lösung des festen Produktes ^{19}F -NMR-spektrometrisch nachgewiesen werden, was durch seine Instabilität bedingt sein könnte. Die Instabilität kann auf zwei Abreaktionen zurückgeführt werden. Zum einen ist die Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ durch die Übertragung eines Elektrons aus dem Borat-Anion $[C_6F_5BF_3]^-$ diskutierbar^[87] (Gl. 28 und 29).



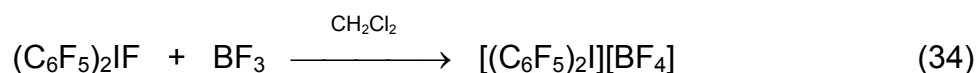
Das so gebildete Bis(pentafluorphenyl)difluoriod-Radikal spaltet unter Bildung der neutralen Iod(III)-Verbindung Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid ein Fluor-Radikal ab (Gl. 30).



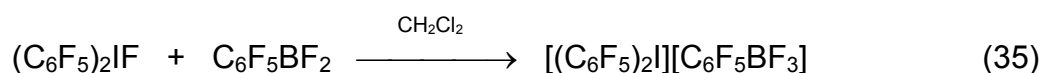
Das dabei gebildete Fluor-Radikal kann nachfolgend mit dem Lösemittel CH_2Cl_2 reagieren (Gl. 31, 32 und 33).



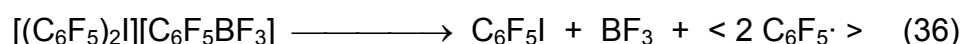
Produkte wie HF oder Fluorierungsprodukte von CH_2Cl_2 wurden bei keinem Experiment im ^{19}F -NMR-Spektrum detektiert. Barthen hat gezeigt, dass Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid im Lewis-saurem Medium als Fluorid-Donor reagiert^[88]. Unter Fluoridabstraktion kann Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ sowohl mit BF_3 als auch mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ reagieren. Im Falle von BF_3 bildet sich das bekannte, thermisch stabile Iodoniumsalz (Gl. 34).



Bei der Reaktion von Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ wird $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ gebildet, dessen Stabilität nicht bekannt ist (Gl. 35).



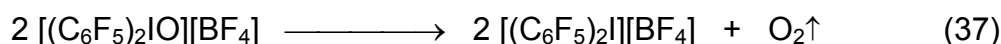
Statt als Reduktionsmittel, wie in Gl. 28 beschrieben, könnte das Borat-Anion auch als Arylüberträger auf $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ dienen (Gl. 36).



C_6F_5 -Radikale (Gl. 28 bzw. Gl. 36) können das Lösemittel CH_2Cl_2 attackieren und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ bilden. Beide Substanzen wurden als Nebenprodukte in der Mutterlauge gefunden.

Ausgehend vom oben beschriebenen Zwischenprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ lässt sich auch die Bildung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ als Folge einer Fluor-Aryl-Substitution mit überschüssigem $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (oder auch als Produkt der Arylübertragung von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ auf $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$) diskutieren. In Abbildung 15 wird die Reaktionssequenz von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ visualisiert. Im 1. Schritt erfolgt dabei eine Fluor-Aryl-Substitution an der Zwischenstufe $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ und führt zu $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{IF}_2$ und BF_3 . In weiteren Schritten (2. und 3. Schritt) erfolgt unter Abspaltung eines C_6F_5 -Radikals und eines Fluor-Radikals aus $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{IF}_2$ die Bildung der neutralen Iod(III)-Verbindung Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch die Eliminierung von C_6F_6 aus $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{IF}_2$ diskutiert werden kann, aber in allen durchgeführten Experimenten kein C_6F_6 in der Mutterlauge detektiert wurde. Statt zu rekombinieren können beide Radikale, $\text{C}_6\text{F}_5\cdot$ und $\text{F}\cdot$, das Lösemittel CH_2Cl_2 unter Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ bzw. HF attackieren. Bis(pentafluorphenyl)iod(III)fluorid reagiert schließlich (4. Schritt) unter Fluoridabstraktion mit BF_3 und bildet so das bekannte und thermisch stabile Iodoniumsalz $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$. In der Mutterlauge wurde neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ebenfalls $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch detektiert. Die dabei gefundenen annähernd äquimolaren Produktmengen an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (0,05 mmol) im Feststoff sowie $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0,05 mmol) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ (0,01 mmol) in der Mutterlauge sprechen für einen der diskutierten Reaktionswege. Kritisch angemerkt werden muss allerdings, dass kein einheitliches Produkt des Fluor-Radikals gefunden wurde, was nicht verwundert, wenn die extrem hohe Reaktivität des Fluor-Radikals berücksichtigt wird.

Eine weitere Erklärung für die Entstehung des Reduktionsproduktes $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ kann auf die Eliminierung von elementarem Sauerstoff aus dem Nebenprodukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ zurückgeführt werden (Gl. 37). Dabei sei angemerkt, dass keine Informationen über die thermische Stabilität von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ in CH_2Cl_2 bekannt sind.



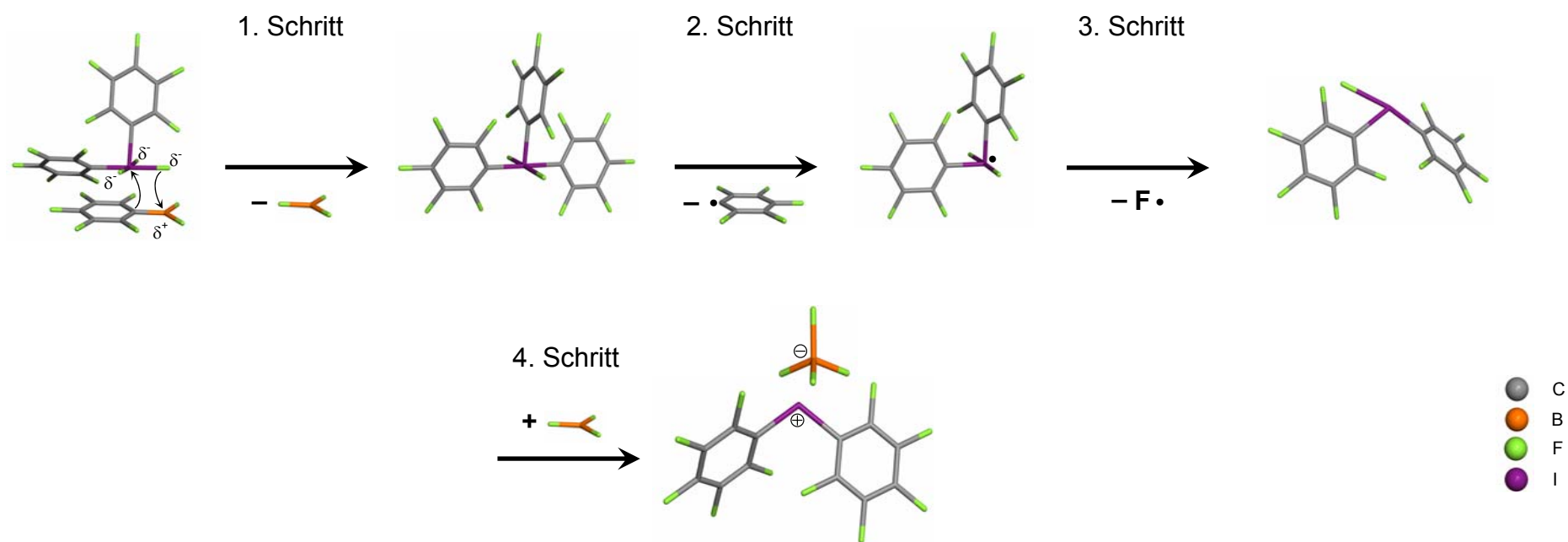


Abbildung 15: Schema zur Erklärung der $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ Bildung aus $(C_6F_5)_2IF_3$ und $C_6F_5BF_2$.

3.4.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$

In Tabelle 12 sind die ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ im Vergleich zu einigen $Iod(V)$ -Verbindungen aufgeführt. Werden die ^{19}F -NMR-Resonanzfrequenzen für die beiden chemisch äquivalenten Arylgruppen in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ für das basische Lösemittel CH_3CN mit den Resonanzfrequenzen in aHF verglichen, so zeigt sich eine deutliche Abschirmung aller Resonanzfrequenzen in CH_3CN ($F^{2,6}$: $-0,6$ ppm; F^4 : $-3,7$ ppm; $F^{3,5}$: $-1,5$ ppm). Dabei macht die Abschirmung der Arylfluoratome in *meta*-Position die Verminderung der effektiven positiven Partialladung auf $Iod(V)$ durch Koordination von CH_3CN deutlich und zeigt somit eine Verminderung des induktiven Effekts des $Iod(V)$ -Substituenten auf die C_6F_5 -Gruppe. Die starke Entschirmung der Arylfluoratome in *para*-Position in aHF lässt sich durch die Bildung von $p-p-\pi$ -Rückbindungen zwischen F^4 und C^4 als Konsequenz der Polarisation des π -Systems in der C_6F_5 -Gruppe durch das $Iod(V)$ -Zentrum erklären. In aHF kann ein relativ „nacktes“ $Iod(V)$ -Zentrum im $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation angenommen werden. In aHF wird das $[BF_4]^-$ -Anion als HF solvatisiertes Anion vorliegen. Zusätzlich ist die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Lösemittelmolekülen (HF) und den hypervalent gebundenen Fluoratomen der IF_2 -Gruppe wahrscheinlich. Der Abzug von Elektronendichte über die axialen Fluoratome der IF_2 -Gruppe führt zu einer Vergrößerung des induktiven Effektes von $Iod(V)$ durch Erhöhung der positiven Partialladung am $Iod(V)$ -Zentrum mit der Folge einer stärkeren Polarisation der C_6F_5 -Gruppe durch die IF_2 -Gruppe. Die höhere positive Partialladung auf $Iod(V)$ hat eine Entschirmung der axialen Fluoratome zur Folge. Zusätzlich zum induktiven Effekt der IF_2 -Gruppe auf das σ -Gerüst wird das π -System der C_6F_5 -Gruppen stark polarisiert, was die starke $p-p-\pi$ Rückbindung F^4-C^4 erklärt. Die Solvation der Fluoratome der IF_2 -Gruppe in aHF stimmt mit der beobachteten Entschirmung ($6,8$ ppm) dieser Fluoratome im Vergleich zu CH_3CN -Lösungen überein.

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (Abbildung 16) mit denen von $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$, $C_6F_5IF_4$, $C_6F_5IF_2$ und C_6F_5I macht den Einfluss der Oxidationsstufe sowie die vorliegende Natur (Neutralverbindung bzw. kationische Natur) der C_6F_5I -Verbindungen auf die chemische Verschiebung deutlich.

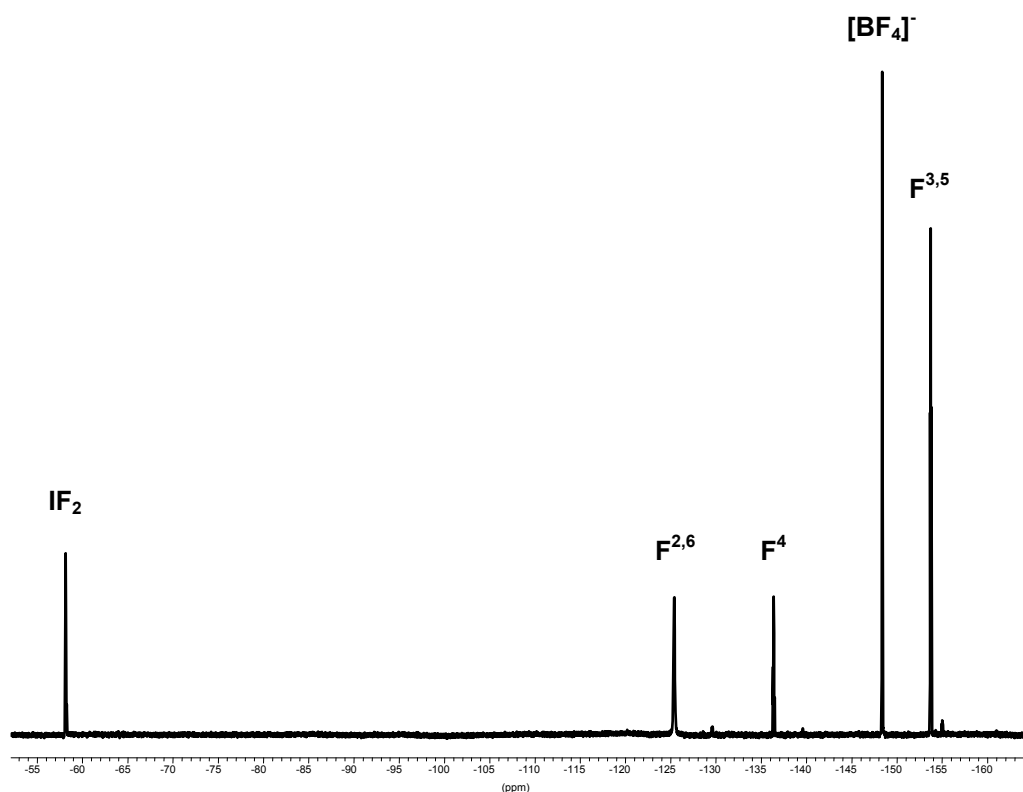


Abbildung 16: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$.

Der induktive Effekt der Iod-Substituenten in verschiedenen Oxidationsstufen wirkt sich vorwiegend auf die *meta*-Positionen der C_6F_5 -Gruppe(n) aus und zeigt allgemein eine Verschiebung der $\text{F}^{3,5}$ -Resonanzfrequenzen mit steigender Oxidationszahl zu niedrigeren Frequenzen, z. B. $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$. In der Reihe $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ bildet $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ eine Ausnahme. Die ^{19}F -Resonanzsignale der Fluoratome in *para*-Position (F^4) folgen prinzipiell auch dem oben beschriebenen Trend. Die Resonanzfrequenzen der Fluoratome in den *ortho*-Positionen ($\text{F}^{2,6}$) werden mit zunehmender Anzahl an Fluoratomen am Iodzentrum zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Das ^{19}F -NMR Resonanzsignal der IF_2 -Gruppe in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ wird als Quintett von Triplets detektiert (Abbildung 17). Die 4J Kopplung zu den Fluoratomen F^2 und F^6 der Arylgruppen beträgt 14 Hz, die 6J Kopplung zu den *para*-Fluoratomen (F^4) der beiden Arylgruppen beträgt 2 Hz. Die *para*-Fluoratome (F^4) der Arylgruppen zeigen im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Triplett von Triplets von Triplets (Abbildung 17). Die 3J Kopplung zu den Arylfluoratomen F^3 und F^5 beträgt 21 Hz, die 4J Kopplung zu den Arylfluoratomen F^2 und F^6 beträgt 10 Hz und die 6J Kopplung zu den Fluoratomen der IF_2 -Gruppe beträgt 2 Hz. Werden die ^{19}F -Resonanzfrequenzen der hypervalent gebundenen Fluoratome der IF_n -Gruppe in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ betrachtet, so zeigt sich eine Entschirmung der Fluoratome der IF_2 -Gruppe in

$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ im Vergleich zu den Fluoratomen der IF_2 -Gruppe in $C_6F_5IF_2$ um ca. 100 ppm. Im Vergleich zu $C_6F_5IF_4$ zeigt das ^{19}F -Resonanzsignal der IF_2 -Gruppe in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ trotz der kationischen Natur eine Abschirmung um ca. –50 ppm.

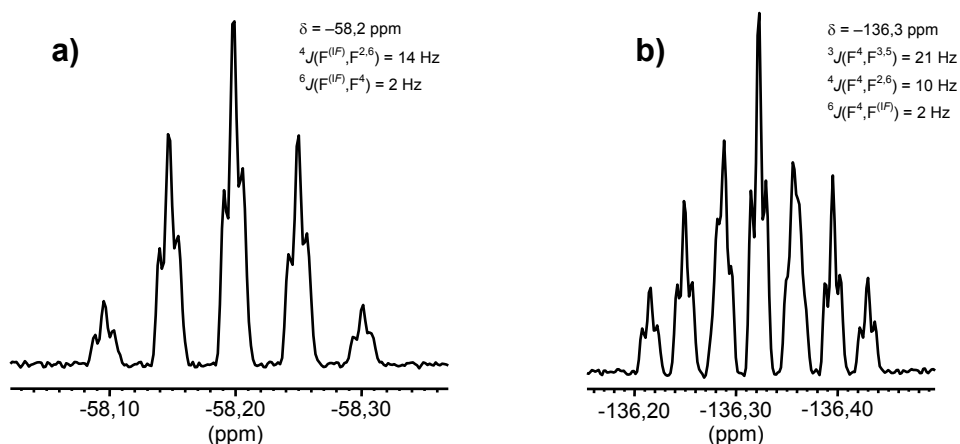


Abbildung 17: ^{19}F -NMR Resonanzsignal a) der IF_2 -Gruppe und b) der beiden para-Arylfluoratome F^4 in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$.

Das ^{19}F -NMR-Resonanzsignal des $[BF_4]^-$ -Anions in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ bei –148,3 ppm wird sowohl in aHF als auch in CH_3CN als Singulett detektiert. In CH_3CN wird neben dem Signal für $[^{11}BF_4]^-$ das Isotopomere für $[^{10}BF_4]^-$ ($\Delta\delta(^{10}BF_4-^{11}BF_4) = 0,050$ ppm) detektiert.

Tabelle 12: Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$, $C_6F_5IF_4$, $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$, $C_6F_5IF_2$ und C_6F_5I in CH_3CN und aHF.

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]							
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{19}F -NMR				
			$F^{2,6}$	F^4	$F^{3,5}$	IF_n	$[^{11}BF_4]^-$
$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	CH_3CN	297	–125,4	–136,3 ^a	–153,7	–58,2 ^b	–147,7
$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	aHF	213	–124,8	–132,6 ^c	–152,2	–51,4 ^d	–148,5
$C_6F_5IF_4$	CH_3CN	297	–130,7	–144,7	–158,9	–11,5	–
$C_6F_5IF_4$ ^[89]	aHF	273	–127,9	–135,4	–157,3	–12,1	–
$[(C_6F_5)_2I][BF_4]$	CH_3CN	297	–120,2	–141,1	–155,2	–	–149,3
$[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ ^[88]	aHF	263	–117,3	–135,6	–152,7	–	–148,6
$C_6F_5IF_2$ ^[72]	CH_3CN	297	–122,9	–144,5	–157,0	–160,6	–
C_6F_5I	CH_3CN	297	–120,2	–153,6	–160,4	–	–

^a $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, $^6J(F^4, F^{(If)}) = 2$ Hz.

^b $^4J(F^{(If)}, F^{2,6}) = 14$ Hz, $^6J(F^{(If)}, F^4) = 2$ Hz.

^c $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz.

^d $^4J(F^{(If)}, F^{2,6}) = 11$ Hz.

In den Kristallen von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ liegt das Lösemittel CH_2Cl_2 co-kristallisiert vor. Aus den 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelten Stoffmengen an $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (0,154 mmol) und CH_2Cl_2 (0,057 mmol) ergibt sich folgende Zusammensetzung: $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot 0,4 CH_2Cl_2$. Aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich ein Verhältnis von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ zu CH_2Cl_2 von 1 : 1.

Bei den ^{13}C -NMR-spektroskopischen (Tabelle 13) Daten bietet sich ein Vergleich von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$, $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$, $C_6F_5IF_4$, $C_6F_5IF_2$ und C_6F_5I an. Dabei lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Zum einen erfolgt mit steigender Oxidationszahl des Iodatoms eine zunehmende Entschirmung von C^1 . Ferner wird mit zunehmender Anzahl an Fluoratomen am Iodzentrum eine hochfrequente Verschiebung der C^1 -Resonanzfrequenz beobachtet. Diese Beobachtungen lassen sich mit der Polarisierung des π -Systems in der Arylgruppe durch die IF_n -Gruppe und der damit verbundenen Verschiebung von π -Elektronendichte in Richtung C^1 erklären.

Tabelle 13: Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$, $C_6F_5IF_4$, $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$, $C_6F_5IF_2$ und C_6F_5I in CH_3CN bei 24 °C.

			Chemische Verschiebung (δ) [ppm]			
			^{13}C -NMR			
Verbindung	Lösemittel	T [K]	C^1	$C^{2,6}$	$C^{3,5}$	C^4
$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	CH_3CN	297	112,8 ^a	146,9 ^b	140,0 ^c	148,8 ^d
$C_6F_5IF_4$	CH_3CN	297	133,4	146,3	139,7	146,0
$[(C_6F_5)_2I][BF_4]$	CH_3CN	297	88,3	147,5	138,8	147,4
$C_6F_5IF_2$ ^[72]	CH_3CN	297	103,4	146,0	137,9	145,2
C_6F_5I	CH_3CN	297	67,7	148,1	137,9	142,1

^a $^2J(C^1, F^{2,6}) = 20$ Hz, $^2J(C^1, F^{(IF)}) = 13$ Hz, $^4J(C^1, F^4) = 6$ Hz.

^b $^1J(C^2, F^2) = 262$ Hz, $^1J(C^6, F^6) = 262$ Hz.

^c $^1J(C^3, F^3) = 258$ Hz, $^1J(C^5, F^5) = 258$ Hz.

^d $^1J(C^4, F^4) = 266$ Hz, $^2J(C^4, F^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(C^4, F^{2,6}) = 5$ Hz.

Die Raman-spektroskopische Untersuchung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ zeigt als intensivste Bande die symmetrische IF_2 -Valenzschwingung bei 557 cm^{-1} . Die Zuordnung der Banden erfolgte zum einen durch den Vergleich mit Spektren von $[(C_6F_5)_2I]_2[SiF_6]$ bzw. C_6F_5I und zum anderen durch den Vergleich von experimentell erhaltenen Frequenzen mit berechneten Ramanfrequenzen und -intensitäten. Die Bande der asymmetrischen IF_2 -Valenzschwingung konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Banden bei

3007 cm^{-1} , 708 cm^{-1} und 293 cm^{-1} werden der symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung, der symmetrischen CCl_2 -Valenzschwingung und der CCl_2 -Deformationsschwingung des co-kristallisierten CH_2Cl_2 zugeordnet. Die Banden bei 1100 cm^{-1} , 768 cm^{-1} und 529 cm^{-1} werden der asymmetrischen B-F-Valenzschwingung, der symmetrischen B-F-Valenzschwingung und der B-F-Deformationsschwingung des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions zugeordnet^[90]. Charakteristische X-F-Ramanfrequenzen ($X = \text{I}$ bzw. Xe) von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]\text{F}$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ werden in Tabelle 14 aufgelistet. Die intensivsten Banden der Arylgruppen in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ sind in guter Übereinstimmung mit den von Hyams getroffenen Zuordnungen für $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$. Eine charakteristische C-C-Valenzschwingungsbande der Arylgruppe liegt mit 1634 cm^{-1} ($\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$: 1633 cm^{-1})^[91] nur um eine Wellenzahl zu höheren Frequenzen verschoben. Weitere Übereinstimmungen wurden bei den Banden der CCC-Deformationsschwingungen bei 587 cm^{-1} (o.o.p.) und 491 cm^{-1} (i.p.) ($\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$: 581 cm^{-1} und 489 cm^{-1})^[91] gefunden. Bei niedrigeren Frequenzen konnte aufgrund zahlreicher Überlagerungen keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Tabelle 14: Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.

Raman				
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$		$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]\text{F}$	$[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$	Zuordnung ^c
Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^[57]	Exp. ^[60]	
557(100)	587(12)	522(w)	535(69) 530(100)	$\nu_s(\text{XF}_2)$
–	650(1)	530(w)	–	$\nu_{as}(\text{XF}_2)$
	229(2)			
164(20)	178(3)	–	188(19) 162(8)	$\delta(\text{XF}_2)$
	163(9)			

^a Das vollständige Raman-Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.

^b B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

^c $X = \text{I}$ bzw. Xe .

3.4.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$

Eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten für $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ enthält Tabelle 15. Die Molekülstruktur des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations wird in Abbildung 18 und ausgewählte Strukturparameter, wie Abstände und Winkel, werden in Tabelle 16 vorgestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus der Reaktionslösung von $C_6F_5IF_4$ mit $C_6F_5BF_2$ erhalten. $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 11,2350(11)$ Å, $b = 11,8270(11)$ Å und $c = 14,1512(14)$ Å und den Winkeln $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich 4 Formeleinheiten. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben dem $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation ein $[BF_4]^-$ -Anion sowie ein co-kristallisiertes CH_2Cl_2 -Molekül.

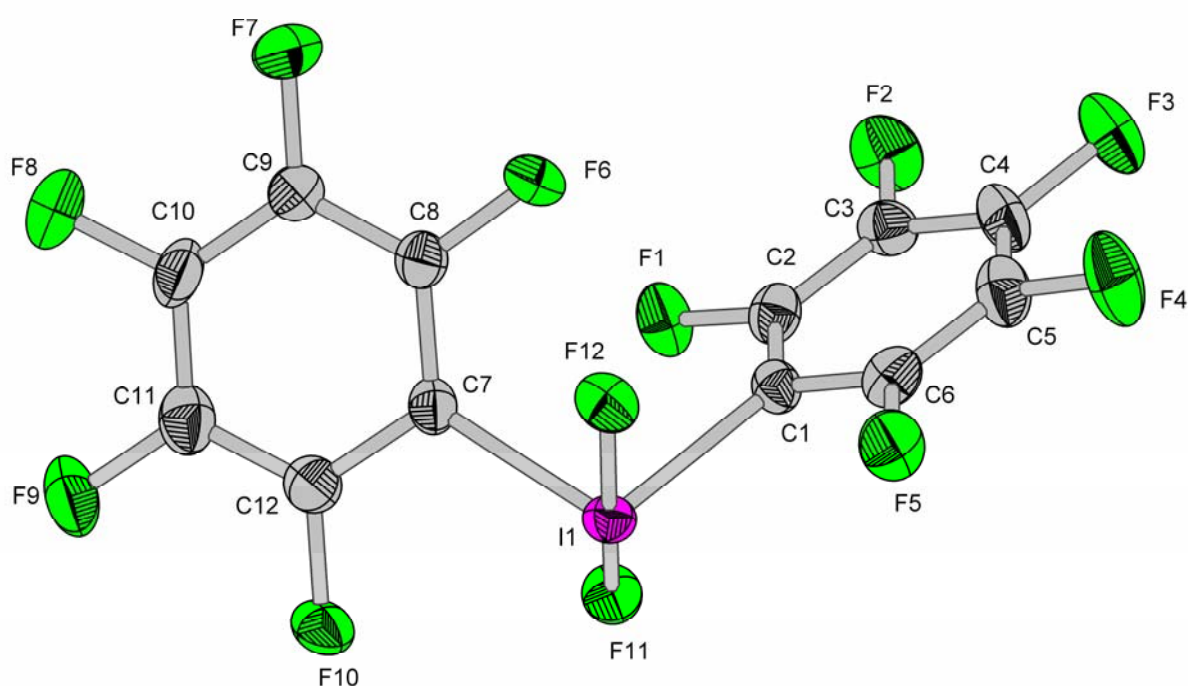


Abbildung 18: Molekülstruktur des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 15: Daten zur Kristallographie und
Strukturverfeinerung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$.**

Empirische Formel	$C_{13}H_2BCl_2F_{16}I$
Messtemperatur	123(±2) K
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 11,2350(11) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
	$b = 11,8270(11) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$
	$c = 14,1512(14) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Z	4
Dichte (berechnet)	$2,369 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$2,142 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1264
Kristallabmessungen	$0,23 \times 0,30 \times 0,35 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Bruker AXS SMART APEX mit APEX II Flächenzähler
Scan Bereich (Θ)	$2,24^\circ$ bis $28,21^\circ$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -12 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	15857
Unabhängige Reflexe	4634 [$R_{\text{int}} = 0,0598$]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F^2
Reflexe / „restraints“ / Parameter	4634 / 21 / 298
R mit [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0417, wR_2 = 0,0909$
Restelektronendichte	$0,913$ und $-0,952 \text{ e\AA}^{-3}$
verwendete Programme ^[75]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL

Das $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation besitzt eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur, welche nach dem VSEPR Modell für Moleküle des Typs AX_2Y_2E erwartet wird. Dabei nehmen die relativ zur C_6F_5 -Gruppe elektronegativeren Fluoratome die axialen Positionen ein und die beiden C_6F_5 -Gruppen sowie das freie Elektronenpaar die äquatorialen Positionen. Die IF_2 -Triade weicht mit einem F(11)-I(1)-F(12)-Winkel von $166,54(13)^\circ$ von 180° ab und wird in Richtung zu den beiden C_6F_5 -Gruppen abgewinkelt. Der F-I-F-Winkel betrug in $[(C_6H_5)_2IF_2][OC(O)CF_3]$ $173,04(18)^\circ$ ^[57]. Der C(1)-I(1)-C(7)-Winkel beträgt $102,71(19)^\circ$ und ist im Vergleich zum C-I-C-Winkel im $[(C_6H_5)_2IF_2]^+$ -Kation von $[(C_6H_5)_2IF_2][OC(O)CF_3]$ ($92,64(18)^\circ$)^[57] um 10° aufgeweitet. Diese Aufweitung spiegelt dabei den größeren Platzbedarf der C_6F_5 -Gruppen im Vergleich zur C_6H_5 -Gruppe wieder. Im $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation sind beide C_6F_5 -Gruppen propellerförmig verdreht. Eine vergleichbare Anordnung wurde auch im

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation gefunden. Beide I-C-Abstände (2,110(4) Å und 2,133(5) Å)^[57] als auch beide I-F-Abstände (1,921(4) Å und 1,937(5) Å)^[57] sind im $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation etwas länger als die entsprechenden I-C-Abstände (I(1)-C(7): 2,047(5) Å und I(1)-C(1): 2,081(4) Å) bzw. I-F-Abstände im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation (I(1)-F(12): 1,902(3) Å und I(1)-F(11): 1,923(3) Å). Die im Vergleich zur C_6H_5 -Gruppe größere Elektronegativität der C_6F_5 -Gruppe führt zu einer höheren positiven Partialladung auf Iod(V) im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation. Die höhere positive Partialladung auf dem Iod(V)-Zentrum bzw. die negativere Partialladung auf den beiden am Iod gebundenen Fluoratomen im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation erklärt hier die Bindungsverkürzung durch die stärkere elektrostatische Wechselwirkung.

Das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion ist fehlgeordnet, was sich in den großen Auslenkungsparametern niederschlägt. Die Struktur von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zeigt zwei Kationen-Anionen-Kontakte zwischen dem Iod(V)-Zentrum und Fluoratomen von benachbarten $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen. Beide Kontakte liegen signifikant unter der Summe der van der Waals Radien von I-F (3,45 Å)^[92] nach Bondi. Der Iod-Fluor-Kontakt I(1)⋯F(16a) liegt mit 2,846(5) Å um 18 % unter der Summe der van der Waals I-F-Radien. Der Iod-Fluor-Kontakt I(1)⋯F(14) liegt mit 2,601(4) Å sogar 25 % unter der Summe der van der Waals Radien. Der kurze I(1)⋯F(14)-Kontakt befindet sich transständig zur kürzeren I(1)-C(7)-Bindung.

Die F(14)⋯I(1)-C(7)-Bindung besitzt dabei einen höheren hypervalenten Anteil als die entsprechende F(16a)⋯I(1)-C(1)-Bindung. Der stärker hypervalente Charakter geht einher mit einem höheren anionischen Charakter der C_6F_5 -Gruppe und dieser wird unterstützt durch den kleineren C(8)-C(7)-C(12)-Winkel von 118,2(5) °.

Wie in Abbildung 19 gezeigt, lässt sich die Umgebung des Iod(V)-Zentrums als verzerrt oktaedrisch beschreiben. In $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bestehen keine signifikanten intermolekularen I(1)⋯Cl(2)-Kontakte < 4,8 Å (Summe der van der Waals Radien (I-Cl) = 3,73 Å nach Bondi)^[92] zwischen dem elektrophilen Kation und den Chloratomen im schwach koordinierenden CH_2Cl_2 . Im Gegensatz zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ lässt sich in der Struktur von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ weder eine Ketten- noch eine Ringstruktur als Packungsmotiv finden.

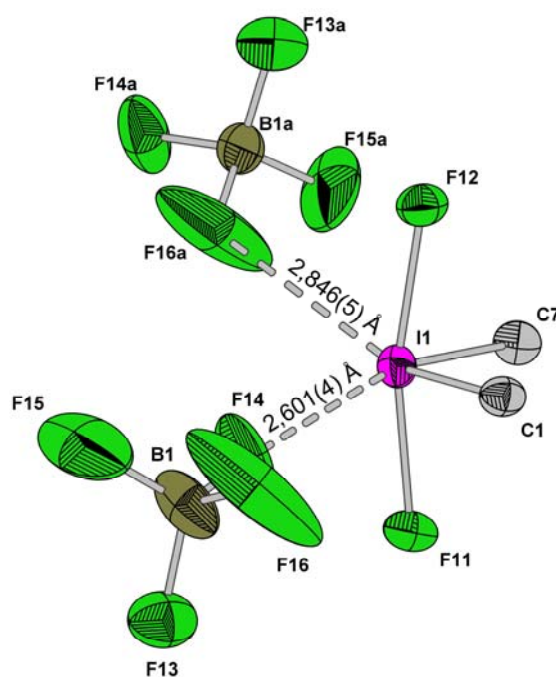


Abbildung 19: Molekülgeometrie des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kations mit zwei intermolekularen I-F-Kontakten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der vollständigen C_6F_5 -Gruppen verzichtet.

Tabelle 16: Ausgewählte Strukturparameter von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Abstand [Å]		Winkel [°]	
I(1)-F(11)	1,923(3)	F(11)-I(1)-F(12)	166,54(13)
I(1)-F(12)	1,902(3)		
I(1)-C(1)	2,081(4)	C(1)-I(1)-C(7)	102,71(19)
I(1)-C(7)	2,047(5)		
		F(11)-I(1)-C(1)	86,83(16)
C-C	1,350(8) - 1,390(7)	F(12)-I(1)-C(1)	84,37(16)
C-F	1,320(6) - 1,343(6)	F(11)-I(1)-C(7)	86,22(17)
		F(12)-I(1)-C(7)	85,80(17)
I(1)⋯F(14)	2,601(4)		
I(1)⋯F(16a)	2,846(5)	C(2)-C(1)-C(6)	120,8(4)
		C(8)-C(7)-C(12)	118,2(5)
I(1)⋯Cl(2)	4,809(2)		
		C(8)-C(7)-I(1)-F(11)	122,4(4)
		C(2)-C(1)-I(1)-F(12)	124,2(4)
		C(1)-I(1)-C(7)-C(12)	149,6(4)
		C(7)-I(1)-C(1)-C(6)	140,6(4)

3.4.4 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in CH_3CN -Lösung

Bei Raumtemperatur ist $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in CH_3CN -Lösung über einen längeren Zeitraum stabil. Nach einjähriger Lagerung der Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen hat sich der Anteil an $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ von ursprünglich 95,0 mol-% auf 41,0 mol-% verringert. Dabei ist der Anteil an $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ von 3,4 mol-% auf 36,0 mol-% angestiegen. Ferner haben sich 21,3 mol-% $[(C_6F_5)_2O][BF_4]$ in der Reaktionslösung gebildet (Abbildung 20).

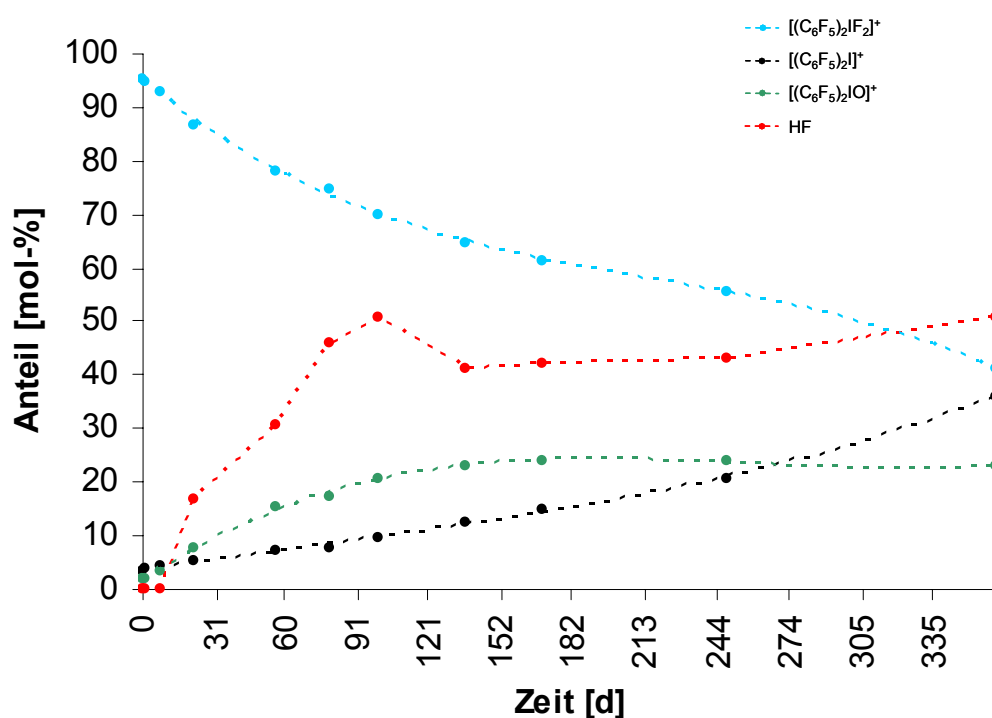


Abbildung 20: Die zeitabhängige Abnahme der $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Konzentration beim Lagern einer $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2/CH_3CN$ -Lösung bei Raumtemperatur.

Die Ursache dafür konnte nicht eindeutig geklärt werden. Der H_2O -Gehalt sowohl im Lösemittel als auch im CD_3CN -Lockfilm sollte aufgrund der intensiven Trocknung (Destillation über P_4O_{10} und Lagerung über Molekularsieb (3 Å)) vernachlässigt werden können. Die Permeation von Luftfeuchtigkeit durch FEP scheidet als Ursache aus, da sich der FEP-Inliner im geschlossenen Glassystem (abgeschmolzenes NMR-Röhrchen mit CD_3CN -Lockfilm) befand. Es muss jedoch angemerkt werden,

dass die Wasseraufnahme von FEP 0,01 % beträgt^[93]. Um die Solvatation von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ in CH_3CN zu verstehen, sei auf die Kristallstruktur der Xe(IV)-Verbindung $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$, in der zwei CH_3CN Moleküle am Xe(IV)-Zentrum koordiniert sind, verwiesen^[60]. Daraus wird geschlossen, dass das $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation im basischen Lösemittel Acetonitril ebenfalls mit CH_3CN am partiell positiv geladenen Iod(V)-Zentrum koordiniert vorliegt. Die Elektrophilie des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations wird durch Koordination von CH_3CN erniedrigt. So wird unter anderem die Reduktion zum $[(C_6F_5)_2I]^+$ -Kation erschwert. Für die Bildung des $[(C_6F_5)_2I]^+$ -Kations in CH_3CN können unabhängige Reaktionswege diskutiert werden. Es kann (a) das Lösemittel CH_3CN selbst bzw. (b) eine im Lösemittel enthaltene Verunreinigung oder (c) die FEP-Wand bzw. Verarbeitungsmittel für FEP als Reduktionsmittel für das $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation fungieren. Als wichtigere Verursacher kommen aber (d) das co-kristallisierte Äquivalent CH_2Cl_2 als mögliche Cl^- -Quelle und (e) Wasser in Betracht. Für die Beteiligung von H_2O spricht vorhandenes HF (50,8 mol-%, ^{19}F -NMR-spektroskopisch detektiert). Folglich müsste O^{2-} aus $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ zu elementarem Sauerstoff oxidiert werden um die Bildung von $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ zu erklären.

3.4.5 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in aHF-Lösung

Um die thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in aHF zu untersuchen, wurde das Salz bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in aHF (500 μL) gelöst und nach 15 min bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$, nach 18 h, 2 d und 8 d bei RT jeweils ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Zersetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ konnte dabei nicht beobachtet werden. Nach 8 d bei RT wurden in der Reaktionslösung neben $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (97,4 mol-%) nur Spuren an $[(C_6F_5)_2I]^+$ (2,0 mol-%) und C_6F_6 (0,6 mol-%) detektiert.

Tabelle 17: ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in aHF und CH_3CN .

$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]		
	CH_3CN	aHF	$\Delta\delta$ [ppm]
IF_2	-58,2	-51,4	6,8
$F^{2,6}$	-125,4	-124,8	0,6
F^4	-136,3	-132,6	3,7
$F^{3,5}$	-153,7	-152,2	1,5

Der dipolare Charakter des HF-Moleküls sollte zum einen die Koordination der sauren Lösemittelmoleküle unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den axialen Fluoratomen der IF_2 -Gruppe im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation und zum anderen die Bildung von Fluorbrücken zwischen Lösemittelmolekülen und dem elektrophilen Iod(V)-Zentrum ermöglichen (Abbildung 21). Aufgrund der geringen Nukleophilie von Fluor in HF kann die Ausbildung von Fluorbrücken vernachlässigt werden. Die Bildung von Wasserstoffbrücken führt zu einem Abzug von Elektronendichte aus den Fluoratomen der IF_2 -Gruppe und somit zu einer Verschiebung der Fluorresonanz der IF_2 -Gruppe zu höheren Frequenzen (Tabelle 17). Mit dem Abzug von Elektronendichte aus den Fluoratomen der IF_2 -Gruppe ist eine Erhöhung der positiven Partialladung am Iod(V)-Zentrum verbunden, was zu einer stärkeren Polarisierung der C_6F_5 -Gruppe führt. Dabei wird Elektronendichte aus dem σ -Gerüst in Richtung der C-I-Bindung verlagert. Wesentlicher Effekt der Solvation (a) des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kations mit HF ist die Verschiebung von π -Elektronendichte im C_6F_5 -Rest hin zu C^1 .

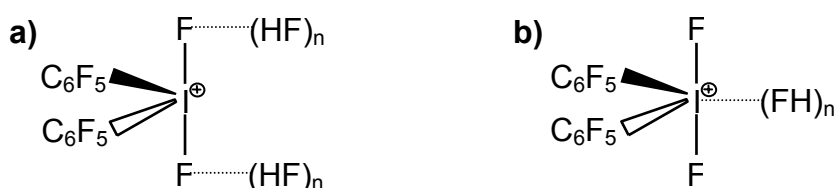


Abbildung 21: Mögliche Koordinationsmodi von aHF am $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation a) über Wasserstoffbrücken an den axialen Fluoratomen der IF_2 -Gruppe und b) über Fluorbrücken am elektrophilen Iod(V)-Zentrum.

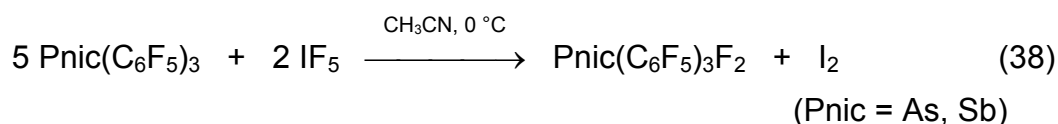
3.4.6 *Ausgewählte Reaktivitäten von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$*

3.4.6.1 *$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ als oxidatives Fluorierungsmittel*

Voruntersuchungen zur Reaktivität hatten gezeigt, dass $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ in der Lage war, selbst elektronenarme Iod(I)-Verbindungen wie C_6F_5I oxidativ zu fluorieren^[61]. Zur Abschätzung des Oxidationspotentials von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ wurde das Salz in ausgewählten Fluorierungsreaktionen mit sieben schwachen Reduktionsmitteln umgesetzt. Neben den Tris(pentafluorphenyl)pniktid(III)-Verbindungen^[94] (Pnic = P, As, Sb, Bi) erfolgte die Umsetzung mit elementarem Iod sowie mit den monovalenten Iodverbindungen C_6F_5I und 4- FC_6H_4I .

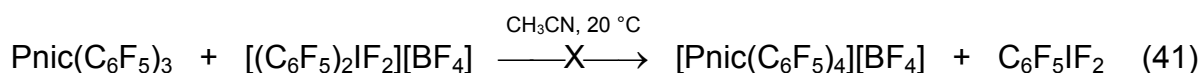
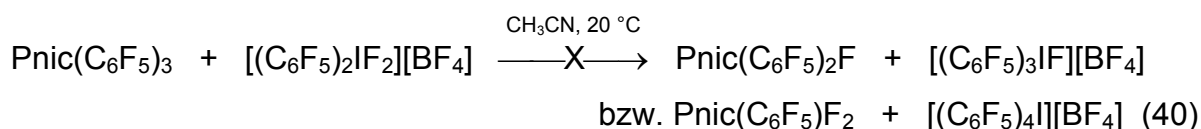
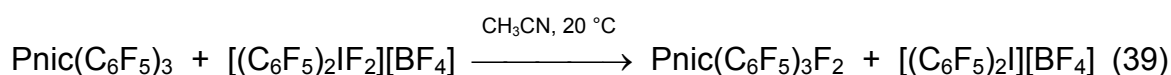
3.4.6.1.1 *Reaktion mit $Pnic(C_6F_5)_3$ (Pnic = P, As, Sb, Bi) in CH_3CN*

Bei Untersuchungen zur oxidativen Fluorierung von elementorganischen Verbindungen der Gruppe 15 (Ar_3Pnic , Pnic = P, As, Sb, Bi, Ar = C_6H_5 , 4- FC_6H_4 , C_6F_5) zeigte sich ein Einfluss der Liganden am Pniktidatom auf die Reaktivität^[94, 95]. So erniedrigt die stark elektronenziehende C_6F_5 -Gruppe die Elektronendichte am Pniktidatom und erschwert die oxidative Fluorierung. Im schwersten Pniktid, Bismut, führt der in zahlreichen Publikationen beschriebene relativistische Effekt^[96] zu einer Kontraktion des 6s Orbitals und somit zu einer Erhöhung des Ionisationspotentials. Während für die oxidative Fluorierung von Tris(pentafluorphenyl)phosphan, also zur Darstellung von Difluortris(pentafluorphenyl)phosphoran, zahlreiche moderate Fluorierungsmittel genutzt werden können^[97], müssen für die oxidative Fluorierung von Tris(pentafluorphenyl)-Verbindungen des Arsens und Antimons starke Fluorierungsmittel, wie z. B. F_2 ^[98], IF_5 ^[97] oder XeF_2 ^[99] eingesetzt werden. Die 1986 von Frohn beschriebene Umsetzung von IF_5 mit $Pnic(C_6F_5)_3$ (Pnic = As und Sb) führt unter moderaten Bedingungen (0 °C bis 20 °C) zu den entsprechenden Difluortris(pentafluorphenyl)pniktid(V)-Verbindungen^[97] (Gl. 38).



Versuche, auf dem gleichen Syntheseweg $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$ darzustellen, blieben allerdings erfolglos, da anstelle der Oxidationsreaktion eine Fluor-Aryl-Substitutionsreaktion an IF_5 stattfand und so anstelle von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ und BiF_3 gebildet wurden. 1989 beschrieb Naumann die oxidative Fluorierung von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mit XeF_2 bzw. $[\text{XeF}]^+$ (?) in CH_3CN ^[99]. Eine weitere Möglichkeit zur oxidativen Fluorierung von Triorganylniktid(III)-Verbindungen (Pnic = P, As, Bi) fand Koppe in der schnellen Reaktion mit $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ bei tiefen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$)^[60].

Zur Abschätzung des Fluorierungspotentials des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kations wurde die entsprechende Triorganylniktid/ CH_3CN -Lösung (Pnic = P, Sb, As, Bi) bei RT im zweifachen Überschuss mit einer $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung versetzt und der zeitliche Verlauf der Reaktion ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Überraschenderweise zeigt sich dabei nicht die erwartete Abnahme in der Reaktivität von Phosphor hin zu Bismut. Die Reihenfolge der Reaktivität wurde aus der benötigten Zeit für die vollständige Reduktion der Iod(V)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zur Iod(III)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ bestimmt und ergab folgende Reihenfolge: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ (10 min) > $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$ (25 min) > $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ (30 min) > $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ (80 min). Bei allen Reaktionen, bei denen die Tris(pentafluorphenyl)niktid-Verbindungen in einem zweifachen Überschuss eingesetzt worden waren, konnte ausschließlich die oxidative Fluorierung der Tris(pentafluorphenyl)niktid-Verbindungen beobachtet werden (Gl. 39). Weder die Übertragung der C_6F_5 -Gruppe von den Tris(pentafluorphenyl)niktid-Verbindungen auf das $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation wurde beobachtet (Gl. 40) noch die elektrophile Übertragung einer C_6F_5 -Gruppe vom elektrophilen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation auf das Pnic(C_6F_5)₃-Nukleophil (Gl. 41).

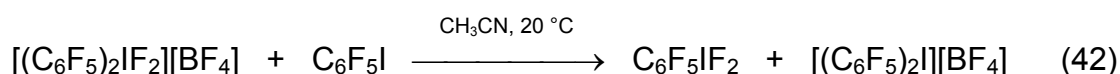


(Pnic = P, As, Sb, Bi)

Im ersten Schritt der Fluorierungsreaktion kann eine Säure-Base Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation und dem freien Elektronenpaar der neutralen Tris(pentafluorphenyl)pniktid-Verbindungen angenommen werden. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Reaktion im Fall einer 1 : 1 Umsetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit $P(C_6F_5)_3$ extrem langsam ablief. Selbst nach 72 h bei 20 °C wurde unter diesen Reaktionsbedingungen neben nicht umgesetztem $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (26 mol-%), $[(C_6F_5)_2I]^+$ (23 mol-%), $P(C_6F_5)_3$ (19 mol-%), $(C_6F_5)_3PO$ (19 mol-%), C_6F_5I (9 mol-%) das fluorierte Produkt $P(C_6F_5)_3F_2$ (15 mol-%), und geringe Mengen des $[P(C_6F_5)_4]^+$ -Kations (3 mol-%) in der Reaktionslösung detektiert. Eine plausible Erklärung für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit kann in der hohen Lewis-Acidität von $P(C_6F_5)_3F_2$ liegen. Dabei würde $P(C_6F_5)_3F_2$ in einer Konkurrenzreaktion zu $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ mit $P(C_6F_5)_3$ wechselwirken. $[P(C_6F_5)_4]^+$ sollte in einer langsameren Parallelreaktion zu $P(C_6F_5)_3F_2$ aus dem Wechselwirkungsprodukt von $P(C_6F_5)_3$ und $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ entstanden sein. Die Bildung von $(C_6F_5)_3PO$ in der Reaktionslösung lässt sich mit der Hydrolyse des Fluorierungsproduktes $P(C_6F_5)_3F_2$ im Laufe der langen Reaktionszeit erklären.

3.4.6.1.2 Fluoraddition an C_6F_5I in CH_3CN

Für die oxidative Fluorierung von C_6F_5I sind aus der Literatur diverse Fluorierungsmittel bekannt. Während Schmeißer die Darstellung von $C_6F_5IF_2$ durch Tieftemperaturfluorierung von C_6F_5I gelang^[43], nutzte Yagupol'skii XeF_2 als Fluorierungsmittel^[33]. Weitere Möglichkeiten C_6F_5I oxidativ zu fluorieren wurden 2000 von Frohn beschrieben^[42]. Koppe beschrieb 2005 die oxidative Fluorierung von C_6F_5I mit $[C_6F_5XeF_2][BF_4]$ ^[60].



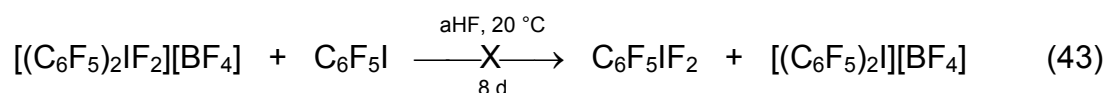
Die monovalente Iod(I)-Verbindung C_6F_5I mit der stark elektronenziehenden Perfluorarylgruppe und einer positiven Partialladung auf dem Iodzentrum wurde innerhalb von 48 h bei 20 °C in CH_3CN fluoriert (Gl. 42). In der Reaktionslösung wurde neben dem Fluorierungsprodukt $C_6F_5IF_2$ (26 mol-%) und dem Reduktionsprodukt $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (30 mol-%) das im Überschuss eingesetzte C_6F_5I (43 mol-%) detektiert.

Aus der Produktanalyse (Gl. 42) lässt sich prinzipiell die elektrophile Übertragung einer C_6F_5 -Gruppe von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ als Alternative zur $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ -Fluorierung nicht ausschließen.

Vergleichen lässt sich diese Reaktion mit der von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$. In einer schnellen Reaktion (15 - 30 min) resultieren dabei als Reaktionsprodukte $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ^[60]. Abschließend sei zur Fluorierungsreaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN angemerkt, dass das $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation im Vergleich zu IF_5 ein höheres Oxidationspotential besitzt. Während die oxidative Fluorierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ mit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ unter moderaten Verhältnissen gelingt, reicht das Oxidationspotential von IF_5 nicht aus, um $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ oxidativ zu fluorieren^[100, 101].

3.4.6.1.3 Versuchte Fluoraddition an $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in aHF

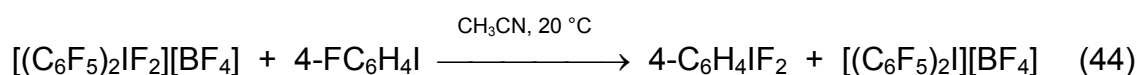
Prinzipiell sollte im basischen Lösungsmittel CH_3CN das Oxidationspotential von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ durch Koordination von CH_3CN am Iod(V)-Zentrum verringert sein. Um mit einem nahezu „nackten“ $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation mit größerem Oxidationspotential zu beginnen, wurde die Reaktion in aHF bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Angemerkt werden muss an dieser Stelle, dass $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ nur eine geringe Löslichkeit in aHF besitzt und die Reaktion somit in einer Emulsion durchgeführt werden musste. Erstaunlicherweise wurde selbst nach 8 d unter diesen Reaktionsbedingungen keine Fluorierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ detektiert (Gl. 43). In der Reaktionsemulsion wurden neben $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (56 mol-%) noch $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (3 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}_{(\text{gelöst})}$ (26 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}_{(\text{emulgiert})}$ (15 mol-%) und Spuren an C_6F_6 ($<<1\text{ }%$) detektiert.



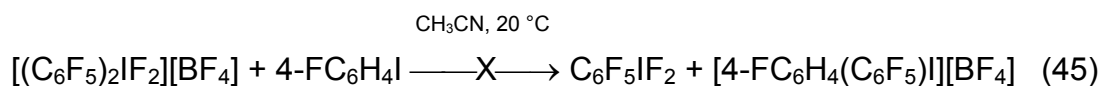
Eine mögliche Erklärung kann in der „Protonierung“ von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ liegen, wodurch das Reduktionspotential verringert wird, da die Annäherung der beiden positiv geladenen Redoxpartner unwahrscheinlich ist.

3.4.6.1.4 Fluoraddition an 4-FC₆H₄I in CH₃CN

Die in Gleichung 42 vorgestellte Reaktion beschreibt die oxidative Fluorierung von C₆F₅I. Die elektrophile Addition von <[C₆F₅]⁺> an C₆F₅I konnte als Alternative zur Fluoraddition nicht ausgeschlossen werden. Durch die Ergebnisse eines analogen Experiments mit 4-FC₆H₄I sollte der Beweis geführt werden. Bei der Umsetzung von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] mit einem Überschuss an 4-FC₆H₄I wurde neben 4-FC₆H₄IF₂ (80 mol-%), dem Produkt der oxidativen Fluorierung, [(C₆F₅)₂I][BF₄] (100 mol-%), das Reduktionsprodukt, sowie überschüssiges 4-FC₆H₄I (571 mol-%) detektiert (Gl. 44).

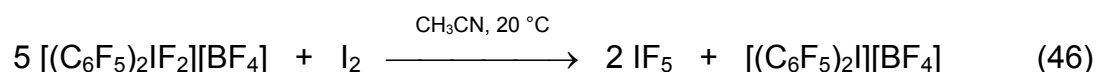


Die im Falle einer Arylübertragung resultierende asymmetrische Diaryliod(III)-Verbindung [4-FC₆H₄(C₆F₅)I][BF₄] sowie C₆F₅IF₂ wurden dagegen nicht beobachtet (Gl. 45).



3.4.6.1.5 Versuch der Fluoraddition an I₂ in CH₃CN

Elementares Iod mit einem elektronenreicheren Iodatome als in C₆F₅I war in CH₃CN unter ähnlichen Bedingungen weniger reaktiv (Gl. 46). Nach 24 h konnte in der Reaktionslösung neben Spuren an IF₅ (2 mol-%) noch C₆F₅IF₄ (1 mol-%) detektiert werden. Nach 5 d waren bereits mehr als die Hälfte von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] zu [(C₆F₅)₂I][BF₄] abreagiert. In der Lösung wurde neben [(C₆F₅)₂IF₂]⁺ (41 mol-%), [(C₆F₅)₂I]⁺ (48 mol-%), C₆F₅IF₄ (1 mol-%), C₆F₅IF₂ (2 mol-%), C₆F₅I (8 mol-%) und IF₅ (6 mol-%) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

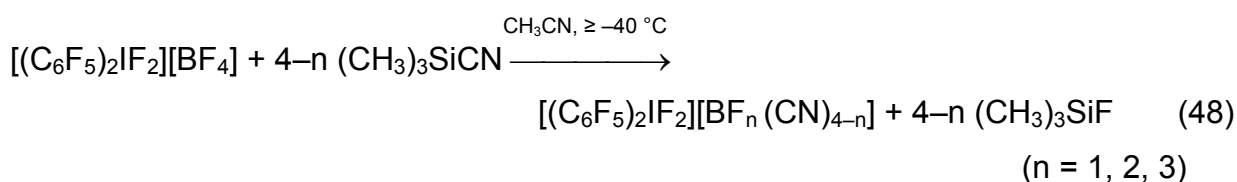
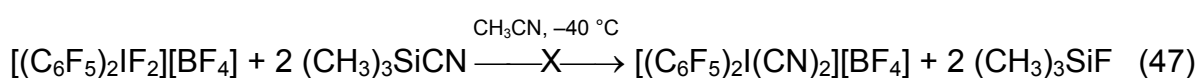


Die Produktverteilung unterstützt mindestens zwei voneinander unabhängige Reaktionswege. Zum einen die oxidative Fluorierung von elementarem Iod unter Bildung von IF_5 und zweitens den Angriff von C_6F_5 -Radikalen auf elementares Iod unter Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ mit anschließender oxidativer Fluorierung (Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$). Die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden.

3.4.6.2 Versuche zur Fluorsubstitution in der IF_2 -Einheit von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

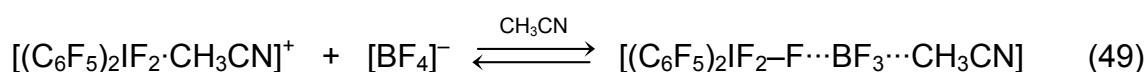
3.4.6.2.1 Versuche zur Fluor-Cyano-Substitution mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

Die Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit der schwachen Lewis-Säure $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ im basischen Lösemittel CH_3CN führt nicht zu Iod(V)-cyano-Verbindungen (Gl. 47), sondern zur Substitution von Fluoratomen im $[\text{BF}_4]^-$ -Anion und somit zur Bildung literaturbekannter Cyanofluoroborate (Gl. 48)^[90]. Eine entscheidende Rolle für den Ablauf dieser Substitution spielt dabei die Elektrophilie des Kations. Mit steigenden Äquivalenten an $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und höheren Temperaturen werden höher substituierte Cyanofluoroborate $[\text{BF}_n(\text{CN})_{4-n}]$ erhalten.

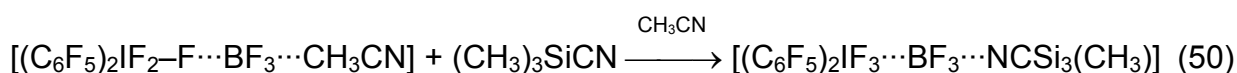


In einer schnellen Reaktion bildet sich bei der Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit einem Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bei -30°C ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_3(\text{CN})]$. Analog dazu verlaufen die Reaktionen von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{BF}_4]$ ^[102] sowie $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ ^[72] mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$.

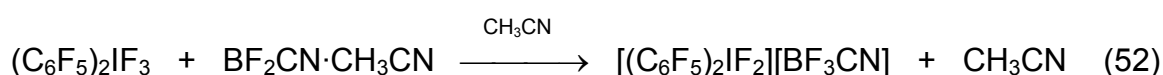
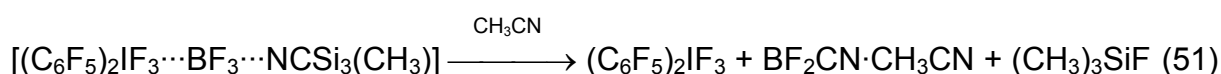
Die Iodonium-Verbindung, $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}][\text{BF}_4]^{[72]}$ zeigt abweichend davon eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von $[\text{BF}_4]^-$ -Salzen mit dem „nicht“ elektrophilen Kation $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ sogar nach 8 d bei 20 °C nur zu einem sehr geringen Umsatz (4 mol-%). Die Ergebnisse aus der Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ spiegeln dabei die höhere Elektrophilie des $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kations im Vergleich zum $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ -Kation wieder. Während bei einer 1 : 4 Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nach 40 min bei 20 °C $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ als Anion im Produktgemisch vorlag, trat im Falle von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ nach 1 h bei 20 °C praktisch nur das Disubstitutionsprodukt $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ im Produkt auf. Im Falle von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ lassen sich in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Reaktionstemperatur die Anionen $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ erhalten. Die 1 : 1 Umsetzung führt in weniger als 30 Minuten bei –30 °C zum vollständigen Umsatz von $[\text{BF}_4]^-$ zu $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$. Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zur 1 : 1-Reaktionslösung führt nach 30 min bei –20 °C sowie 5 min bei RT zur Bildung eines Produktgemisches der Anionen $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (22 mol-%) und $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (67 mol-%). Neben den Kationen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (56 mol-%) und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (11 mol-%; Anstieg gegenüber der Startsituation!) wurden $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (247 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (7 mol-%) sowie eine unbekannte Verbindung mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CN})\text{Y}]^+$ (26 mol-%) detektiert. Nach der weiteren Zugabe von zwei Äquivalenten $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1 : 4 Stöchiometrie) zur Reaktionslösung kam es nach 40 Minuten bei 20 °C zur Bildung einer sehr komplexen Reaktionsmischung. Außer äquimolaren Mengen an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (17 mol-%) und $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (18 mol-%) wurden folgende Produkte in der Reaktionslösung gefunden: $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (36 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (24 mol-%), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (16 mol-%), $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ (7 mol-%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (58 mol-%), $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ (4 mol-%). Für den Ablauf der Fluor-Cyano-Substitution am $[\text{BF}_4]^-$ -Anion lassen sich unterschiedliche Reaktionswege diskutieren. Zum einen lässt sich die Bildung von $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$, durch die Folgereaktionen von BF_3 im $\text{S}_\text{N}2$ -ähnlichen Übergangszustand $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2\cdots\text{F}\cdots\text{BF}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}]$ erklären. Dabei wird in Gegenwart des elektrophilen Kations die Koordination eines Fluoratoms des „labilen“ $[\text{BF}_4]^-$ -Anions am $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation als Primärschritt formuliert (Gl. 49).



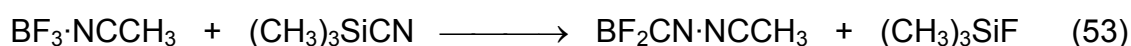
Im Folgeschritt kann das im Vergleich zu CH_3CN stärker basische $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ über das Stickstoffatom am Lewis-sauren Borzentrum koordinieren (Gl. 50).



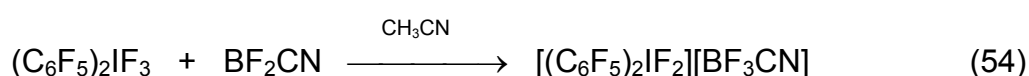
Dabei wird die B-F-Bindung in der $\text{I}\cdots\text{F}\cdots\text{B}$ -Brücke geschwächt. $\text{BF}_3\cdots\text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$ reagiert unter Fluor-Cyano-Substitution zum $\text{BF}_2\text{CN}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ -Addukt und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (Gl. 51). Daneben resultierte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$. Eine spontane Isomerisierung der Cyanogruppe wird bei der Bildung von $\text{BF}_2(\text{CN})$ angenommen. Im letzten Schritt abstrahiert $\text{BF}_2\text{CN}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ als starke Lewis-Säure Fluorid von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ und bildet $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ und $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$ (Gl. 52).



Ausgehend von dem in Gleichung 58 beschriebenen Übergangszustand lässt sich ein weiterer Reaktionsweg diskutieren. Dieser beinhaltet die Bildung der beiden kinetisch unabhängigen Produkte $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$, gegebenenfalls als CH_3CN -Addukt und $\text{BF}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$. In den nachfolgenden Schritten reagiert dann $\text{BF}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zu $\text{BF}_2\text{CN}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (Gl. 53).



Die Reaktion nach Gleichung 53 wurde in einem separaten Experiment überprüft^[102]. Berechnete Fluorid-Affinitäten weisen für BF_2CN (94,6 kcal/mol)^[103] eine stärkere Fluorid-Akzeptor-Eigenschaft in der Gasphase aus als für BF_3 (78,8 kcal/mol)^[103, 104]. Deshalb ist es plausibel, dass im abschließenden Schritt $\text{BF}_2\text{CN}\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ Fluorid besser von $\langle(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3\rangle$ abstrahieren kann als $\text{BF}_3\cdots\text{CH}_3\text{CN}$ (Gl. 54).

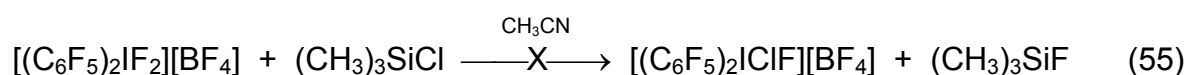


Abschließend soll die Bildung der Nebenprodukte bei der Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit n $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ($n = 2$ und besonders $n = 4$) diskutiert werden.

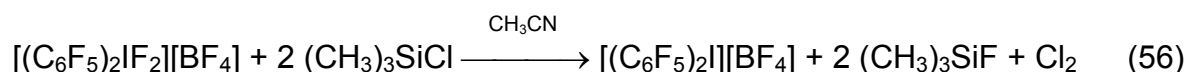
Nach der Zugabe von zwei Äquivalentmengen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch eine kationische C_6F_5 -Verbindung der angenommenen Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}(\text{CN})\text{Y}]^+$ in der Reaktionslösung detektiert. Die hochfrequenten Resonanzfrequenzen der F^4 -Arylfluoratome ($-136,7$ ppm) sowie der $\text{F}^{3,5}$ -Arylfluoratome ($-152,9$ ppm), sogar in Gegenwart des koordinierenden Lösemittels CH_3CN , sprechen für einen elektrophileren Charakter dieses Kations im Vergleich zum $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation. Bei der weiteren Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1 : 4 Stöchiometrie) resultiert die Bildung eines komplexen Produktgemisches u. a. mit den Nebenprodukten: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$. Diese lassen sich aus einer instabilen neutralen Diarylpolycyanoiod(V)-Verbindung der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CN})_2\text{IY}$ ableiten, und zwar durch Eliminierung.

3.4.6.2.2 Versuche zur Fluor-Chlor-Substitution mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Um die Möglichkeit einer Fluor-Chlor-Substitution in der IF_2 -Gruppe von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zu untersuchen, wurde eine gekühlte (-40 °C) $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung mit einem Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ versetzt. Nach 15 min bei -40 °C wurde weder $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IClF}][\text{BF}_4]$ noch $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}_2][\text{BF}_4]$ in der Reaktionslösung detektiert (Gl. 55).

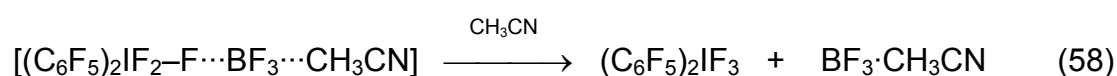
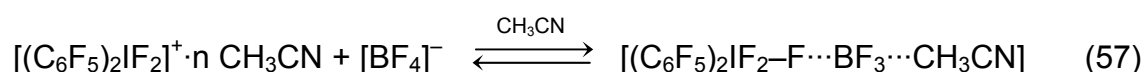


Stattdessen wurde in der Reaktionslösung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ (66 mol-%) neben $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (34 mol-%) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (106 mol-%) nachgewiesen.

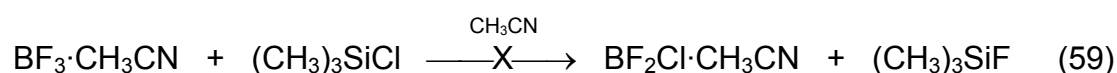


Negativ polarisierte Chloratome sind in der Lage, reduzierend auf $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zu wirken und erklären somit die Bildung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Zielprodukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}_2][\text{BF}_4]$ intermediär gebildet wurde, aber in einer intramolekularen Redoxreaktion spontan zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ und Cl_2 zerfiel. Weitere Vorschläge für den Ablauf dieser Reaktion werden im Folgenden diskutiert. Während die Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ zu einer

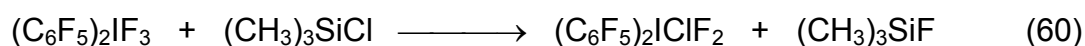
Fluor-Cyano-Substitution im „labilen“ $[\text{BF}_4]^-$ -Anion führte, gab es bei der Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ keine Hinweise auf eine Fluor-Chlor-Substitution am $[\text{BF}_4]^-$ -Anion unter Bildung gemischter Fluorochloroborate $[\text{BF}_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ ($x = 1, 2$ und 3). Analog zu dem in Kap. 3.4.6.2.1 diskutierten Reaktionsweg wäre hier im ersten Schritt die Abstraktion eines Fluoratoms aus dem „labilen“ $[\text{BF}_4]^-$ -Anion in basischem CH_3CN unter Bildung der kinetisch unabhängigen Primärprodukte $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ naheliegend (Gl. 57 und Gl. 58).

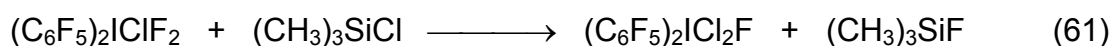


An dieser Stelle ist es wichtig auf unterschiedliche Reaktivitäten von $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ hinzuweisen. In Analogie zu der Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ wurde die Umsetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ durchgeführt. Selbst nach 6 h bei RT kam es nicht zur Bildung des analogen $\text{BF}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ -Adduktes. In der Reaktionslösung wurde $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (91 mol-%) sowie Spuren (durch Hydrolyse entstanden) an $[\text{BF}_4]^-$ (3 mol-%) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (6 mol-%) ^{19}F -NMR-spektroskopisch detektiert (Gl. 59).

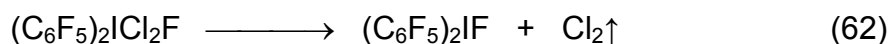


Ausgehend von diesem Ergebnis wird eine Fluor-Chlor-Substitutionsreaktion an intermediär gebildetem $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ausgeschlossen und nur die Fluor-Chlor-Substitutionsreaktion an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ bzw. der intermediär gebildeten Zwischenstufe $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ diskutiert. Dabei können sowohl das Monosubstitutionsprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IClF}_2$ als auch das Disubstitutionsprodukt $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ICl}_2\text{F}$ als Zwischenprodukte postuliert werden (Gl. 60 und Gl. 61). Treibende Kraft dieser Reaktion ist die Bildung der starken Si-F-Bindung. An dieser Stelle ist es wichtig darauf zu verweisen, dass bis zum heutigen Zeitpunkt keine Moleküle des Iods in der Oxidationsstufe +V mit einer bzw. mehreren Bindungen zu Chlor bekannt sind.

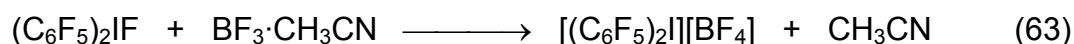




In einer intramolekularen Redoxreaktion zwischen den iodgebundenen Chloratomen und Iod(V) resultieren neben elementarem Chlor die literaturbekannten Iod(III)-Verbindungen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ bzw. $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ (Gl. 62).



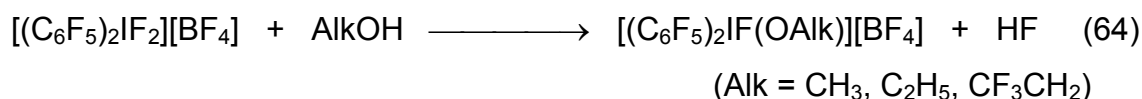
Im Falle von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}$ kann nachfolgend die Abstraktion des Fluoridions durch $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (aus Gleichung 58) die Iod(III)-Verbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ gebildet werden (Gl. 63).



Die bei dieser Reaktion beobachteten Gasblasen können auf die Bildung von elementarem Chlor oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zurückgeführt werden. Der Vergleich der molaren Verhältnisse der Produkte lässt keinen eindeutigen Schluss auf den Reaktionsweg zu. Relativ zur $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ -Menge (66 mol-%) werden 26 mol-% der flüchtigen Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (106 mol-%) zu wenig gefunden.

3.4.6.2.3 Fluor-Alkoxy-Substitution mit CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

In der Literatur gibt es keine Hinweise auf erfolgreiche Fluor-Alkoxy-Substitutionen bei IF_5 direkt mit Alkoholen. Die bekannten Iod(V)alkoholatfluoride $\text{IF}_n(\text{OCH}_3)_{5-n}$ ($n = 1 - 4$) wurden durch Umsetzung von IF_5 mit silylierten Alkoholen erhalten^[105-107]. 2005 führte Abo-Amer die Substitution der iodgebundenen Fluoratome in der Iod(III)-Verbindung 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ direkt mit Alkoholen (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)^[66] durch. Die dabei resultierenden Lösungen enthielten im Fall von CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ jeweils das Disubstitutionsprodukt 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}(\text{OAlk})_2$. Die Reaktion von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ mit zwei Äquivalenten $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ führte lediglich zu einem 1 : 1 Gemisch aus 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ und 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$.



Abweichend zur Iod(III)-Chemie wurde bei der Reaktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit den Alkoholen (CH_3OH , C_2H_5OH , CF_3CH_2OH) in allen Fällen das Monosubstitutionsprodukt $[(C_6F_5)_2IF(OAlk)][BF_4]$ beobachtet (Gl. 64).

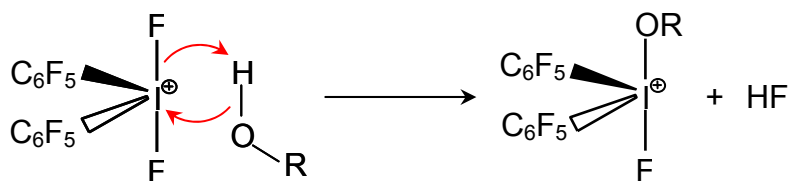


Abbildung 22: Reaktionsschema zum Ablauf der Fluor-Alkoxy-Substitution am $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation.

Zur Synthese von $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)][BF_4]$ wurde $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ in gekühltem ($-40\text{ }^{\circ}C$) CH_3OH (Überschuss) suspendiert. Der ursprünglich farblose feinkristalline Feststoff veränderte sich schnell zu einem voluminösen. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität wurde der Feststoff bei $-40\text{ }^{\circ}C$ im Vakuum getrocknet. ^{19}F -NMR-spektroskopisch wurden im Feststoff neben dem Monosubstitutionsprodukt $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)][BF_4]$ (77 mol-%), das Reduktionsprodukt $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (13 mol-%) und $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ (10 mol-%) gefunden. Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes ergab ein 1 : 1 Verhältnis von $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)][BF_4]$ (100 mol-%) und CH_3OH (118 mol-%). Die Umsetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit den beiden Alkoholen C_2H_5OH und CF_3CH_2OH erfolgte in CH_3CN -Lösung. Während die Umsetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit C_2H_5OH bei $-35\text{ }^{\circ}C$ bereits nach 35 min vollständig war, verlief die Reaktion mit CF_3CH_2OH bei RT merklich langsamer. Die farblose Lösung bei der Umsetzung mit C_2H_5OH wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Feststoff enthielt neben $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CH_3)][BF_4]$ (78 mol-%), $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (5 mol-%) und $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ (17 mol-%). Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes ergab ein 1 : 2 Verhältnis von $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CH_3)][BF_4]$ (100 mol-%) und CH_3CH_2OH (200 mol-%). Die Reaktionslösung der Umsetzung mit CF_3CH_2OH enthielt nach 15 min bei $20\text{ }^{\circ}C$ neben $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)][BF_4]$ (6 mol-%) im Wesentlichen noch $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (87 mol-%), neben $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ (2 mol-%), $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (4 mol-%) und CF_3CH_2OH (253 mol-%). Nach 19 h bei RT korrelierte die Zunahme an $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)][BF_4]$ auf 11 mol-% mit der Abnahme an $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ auf

82 mol-%. Anzumerken bleibt noch, dass bei allen Experimenten HF ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden konnte.

Tabelle 18: Vergleich der ^{19}F - und ^1H -NMR Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , CH_2CF_3), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$.

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]										
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{19}F -NMR						^1H -NMR	
			$\text{F}^{2,6}$	F^4	$\text{F}^{3,5}$	IF_n	CF_3	$[\text{BF}_4]^-$	CH_2	CH_3
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4]^a$	CH_3CN	243	-126,2	-139,2 ^b	-155,0	-14,6	–	-147,4	–	4,2
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OC}_2\text{H}_5)][\text{BF}_4]^a$	CH_3CN	253	-126,1	-138,8 ^c	-154,6	-11,7	–	-148,3	4,5	1,2
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)][\text{BF}_4]^a$	CH_3CN	297	-125,4	-137,1 ^d	-154,3	-19,8	-73,8 ^e	-148,0	n. b.	–
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-125,4	-136,3	-153,7	-58,2	–	-147,7	–	–
$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$	CH_3CN	297	-130,7	-144,7	-158,9	-11,5	–	–	–	–

^a Die ^{19}F -NMR Resonanzfrequenzen wurden aus einem Produktgemisch ermittelt.

^b $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9 \text{ Hz}$.

^c $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10 \text{ Hz}$.

^d $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10 \text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{F}^{(\text{CF})}, \text{H}) = 9 \text{ Hz}$.

Die ^{19}F -NMR Resonanzfrequenzen aller Arylfluoratome in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , CH_2CF_3) erscheinen im Vergleich zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ abgeschirmt (Tabelle 18). Erklären lässt sich dieser Trend damit, dass die $\text{IF}(\text{OR})$ -Gruppe im Vergleich zur IF_2 -Gruppe einen schwächeren induktiven Effekt auf die C_6F_5 -Gruppen ausübt. Die ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 19) untermauern ebenfalls diese Interpretation. Im Vergleich zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ liegen die ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen des *ipso*-C-Atoms in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , CH_2CF_3) zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Im Vergleich mit der ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenz von C^1 im Iodaromaten kommt die elektronische σ -Verarmung des *ipso*-C-Atoms in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) in einem deutlichen Hochfrequenzshift zum Ausdruck. Ein Vergleich der an Iod gebundenen Fluoratome der IF_n -Gruppe in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , CH_2CF_3) und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zeigt eine deutliche Verschiebung der ^{19}F -Resonanzfrequenz um mehr als 38 ppm zu höheren Frequenzen. Im Vergleich zu den Neutralverbindungen $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ ($-9,8 \text{ ppm}^{[105]}$; $-8,9 \text{ ppm}^{[106]}$) und $\text{IF}_2(\text{OCH}_3)$ ($-10,2 \text{ ppm}^{[105]}$) zeigt das ^{19}F -Resonanzsignal der IF_n -Gruppe trotz der kationischen Natur von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ ($-14,6 \text{ ppm}$), C_2H_5 ($-11,7 \text{ ppm}$), CF_3CH_2 ($-19,8 \text{ ppm}$)) eine annähernd vergleichbare chemische Verschiebung. Während die ^1H -Resonanzfrequenz der OCH_3 -Gruppe in

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4]$ mit 4,2 ppm im Bereich von der in $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ (4,3 ppm)^[106] liegt, ist sie im Vergleich zu der in CH_3OH (3,3 ppm)^[108] zu höheren Frequenzen verschoben.

Tabelle 19: Vergleich der ^{13}C -NMR Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$.

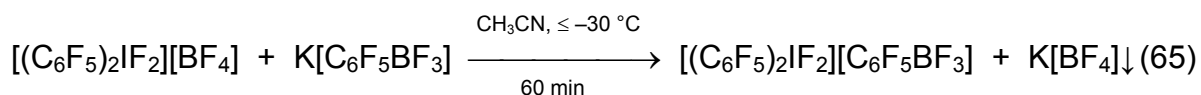
Chemische Verschiebung (δ) [ppm]										
^{13}C -NMR										
Verbindung	Lösemittel	T [K]	C_6F_5						CH_3	CH_2
			C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6		
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4]$	CH_3CN	238	111,5	145,9	138,9	147,0	138,9	145,9	60,9	–
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$	CH_3CN	238	112,0	146,0	138,9	147,1	138,9	146,0	17,1	70,0
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	112,8	146,9	140,0	148,8	140,0	146,9	–	–
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	CH_3CN	297	67,7	148,1	137,9	142,1	137,9	148,1	–	–

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ mit $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ spiegelt im Vergleich zu CH_3OH bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ die geringere Nukleophilie des Sauerstoffatoms in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wieder. Der induktive Effekt der CF_3 -Gruppe bewirkt eine Reduktion der negativen Partialladung am Sauerstoff.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in Lösung wurden beide Salze in kaltem ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) CH_3CN gelöst und anschließend auf RT erwärmt. Die Reaktionslösungen wurden anschließend nach 110 min ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4]$) bzw. 45 min ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OC}_2\text{H}_5)][\text{BF}_4]$) ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Neben $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (9 mol-%) bzw. C_2H_5 (14 mol-%)) wurden $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ (7 mol-% bzw. 18 mol-%), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (46 mol-% bzw. 23 mol-%) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (20 mol-% bzw. 21 mol-%) detektiert. Zudem konnte in beiden Fällen die gleiche unbekannte Verbindung, möglicherweise $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ (18 mol-%) bzw. C_2H_5 (16 mol-%)), ^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Im Fall von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OC}_2\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ wurde zusätzlich noch $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in der Reaktionslösung (7 mol-%) gefunden.

3.4.6.3 Anionenmetathese bei $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$

3.4.6.3.1 Die Metathesereaktion mit $K[C_6F_5BF_3]$



Zur Anionenmetathese wurde eine gekühlte ($-40^\circ C$) Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in CH_3CN zu einer ebenfalls gekühlten ($-40^\circ C$) Suspension aus $K[C_6F_5BF_3]$ in CH_3CN gegeben, wobei eine farblose Suspension verblieb. Nachdem die Mutterlauge vom Feststoff separiert und im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt worden war, konnte $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ mit einer Ausbeute von 58 % erhalten werden. Neben dem $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation enthielt der Feststoff auch dessen Reduktionsprodukt $[(C_6F_5)_2I]^+$ (9 mol-%).

3.4.6.3.2 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ in CH_3CN -Lösung

Das Salz $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ zeigt im Vergleich zu $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ in CH_3CN -Lösung verstärkt die Bildung des Iod(III)-Kations $[(C_6F_5)_2I]^+$. Das bedeutet, dass das $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anion aktiv an der Reduktion beteiligt sein muss. In Gegenwart des $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anions konnte bereits nach 42 Tagen kein $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation mehr in der Reaktionslösung detektiert werden. Im Vergleich dazu enthielt die Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ selbst nach einem Jahr noch 41 mol-% des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations. In Kap. 3.4.1.1 wurden mögliche Reaktionswege für die Reduktion des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations unter Beteiligung des $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anions diskutiert:

- a) die Übertragung eines Elektrons aus dem $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anion auf die Iod(V)-Verbindung (Gl. 28 und 29).
- b) die nukleophile Übertragung einer C_6F_5 -Gruppe aus dem $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anion auf $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ unter Bildung der neutralen Zwischenstufe $(C_6F_5)_3IF_2$.

Bei der Langzeituntersuchung einer $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]/CH_3CN$ -Lösung wurde eine Korrelation zwischen der Abnahme des Anteils an $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ um 88,8 mol-% und der Abnahme des Anteils an $[C_6F_5BF_3]^-$ um 69,8 mol-% beobachtet (Abbildung 23).

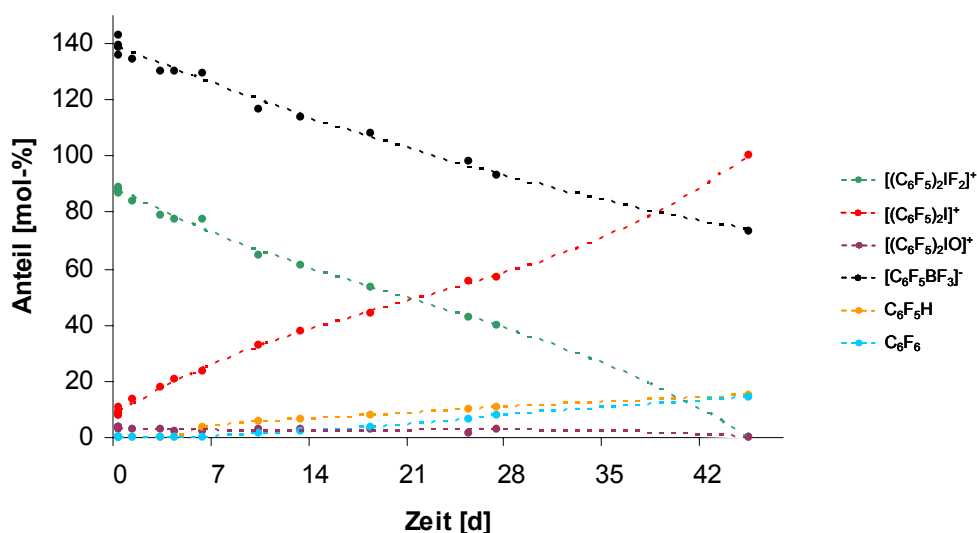
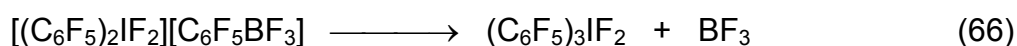


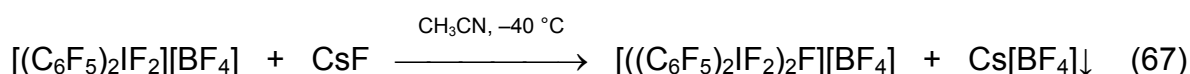
Abbildung 23: Die zeitabhängige Änderung der Stoffmengen-Konzentration beim Lagern einer $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]/CH_3CN$ -Lösung bei Raumtemperatur.

Beide beschriebenen Reaktionswege **a)** und **b)** führen unabhängig voneinander zur Bildung von $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ also zur Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$. Neben einer Zunahme des Anteils an $[(C_6F_5)_2I]^+$ um 92,5 mol-% konnte nach 42 d auch eine Zunahme des Anteils an $[BF_4]^-$, aber nur um 27,5 mol-%, sowie eine Zunahme an C_6F_5H um 14,6 mol-% und C_6F_6 um 14,5 mol-% in der Reaktionslösung beobachtet werden. Während beide Reaktionswege **a)** und **b)** auf verschiedenen Wegen zur Bildung von C_6F_5 -Radikalen führen (siehe Gl. 28 und Abbildung 15), welche anschließend mit dem Lösemittel CH_3CN zu C_6F_5H abreagieren können, lässt sich das Eliminierungsprodukt C_6F_6 (14,5 mol-%) als Indikator für die Reduktion einer instabilen Zwischenstufe mit mehr als zwei C_6F_5 -Gruppen, wie z. B. $(C_6F_5)_3IF_2$ ansehen (Abbildung 15). Reaktionsweg **b)** beschreibt die Übertragung einer Perfluorarylgruppe aus dem $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anion auf $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ unter Bildung der neutralen Zwischenstufe $(C_6F_5)_3IF_2$ und BF_3 (Gl. 66).



Als Folge der Eliminierung von C_6F_6 aus der instabilen Zwischenstufe $(C_6F_5)_3IF_2$ bildet sich anschließend die Neutralverbindung $(C_6F_5)_2IF$ (siehe Abbildung 15). Unter Fluoridabstraktion kann $(C_6F_5)_2IF$ mit BF_3 zum thermisch stabilen $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ abreagieren. BF_3 resultierte als co-Produkt bei der Arylübertragung von $[C_6F_5BF_3]^-$. Anzumerken bleibt hier, dass die ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmte Abnahme des Anteils von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ in der Reaktionslösung mit der Zunahme des Anteils an $[(C_6F_5)_2I]^+$ korreliert. Die Abnahme des Anteils an $[C_6F_5BF_3]^-$ betrug aber nur 69,8 mol-%, obwohl für die vollständige Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ eigentlich eine Abnahme des Anteils um ca. 89 mol-% erwartet werden müsste. Die wiedergefundenen Anteile an C_6F_5H (14,6 mol-%) bzw. C_6F_6 (14,5 mol-%) liegen deutlich unter den für die vollständige Reduktion von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ erwarteten Anteilen. Dabei muss angemerkt werden, dass die FEP-Gefäßwände eine Durchlässigkeit von leicht flüchtigen Fluoraromaten ermöglichen.

3.4.6.4 Reaktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit CsF



Um den Lewisäurecharakter des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations aufzuzeigen, wurde die Reaktion des elektrophilen Kations mit der starken Anionenbase Fluorid untersucht. In heterogener Reaktion wurde dazu ein 10-facher Überschuss an CsF mit $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ in CH_3CN bei $-40^\circ C$ umgesetzt (Gl. 67).

Tabelle 20: Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[((C_6F_5)_2IF_2)_2F][BF_4]$ und $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ bei $-40^\circ C$ in CH_3CN .

Verbindung	Lösemittel	T [K]	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]				
			^{19}F -NMR				
			$F^{2,6}$	F^4	$F^{3,5}$	IF_n	$[^{11}BF_4]^-$
$[((C_6F_5)_2IF_2)_2F][BF_4]$	CH_3CN	233	-128,3	-141,0	-155,9	57,3 ^a -60,1 ^b	-148,5
$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$	CH_3CN	233	-125,4	-137,0	-153,1	-58,9	-146,8

^a $I-F-I$

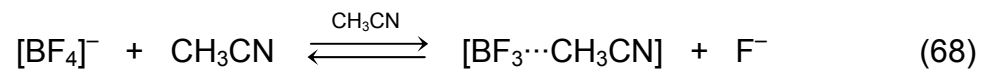
^b IF_2

Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Befunde der Mutterlauge lassen den Schluss zu, dass eine Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zum fluorverbrückten Dimer $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ stattgefunden hat. Im Feststoff wurde neben nicht umgesetztem CsF ausschließlich $[\text{BF}_4]^-$ detektiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit von CsF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN handelt es sich um eine Oberflächenreaktion von CsF. Dabei reagiert das einkernige elektrophile Kation in der CH_3CN -Reaktionslösung (CsF ungelöst!) zum zweikernigen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2^+$ -Kation, dessen Elektrophilie aber nicht ausreicht, um noch weiteres Fluorid aus dem Feststoff CsF heraus zu lösen und damit die Neutralverbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_3$ zu bilden.

Im folgenden Abschnitt werden die NMR-spektroskopischen Daten von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ mit denen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN verglichen (Tabelle 20). Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung ergaben für das zweikernige Kation in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ ein exaktes Integralverhältnis von Anion zu Kation von 1 : 1. Zudem konnten für beide Typen der iodgebundenen Fluoratome im Kation entsprechende Signale detektiert werden. Das Signal des verbrückenden Fluoratoms erscheint bei 57,3 ppm und das der zwei hypervalent gebundenen Fluoratome bei $-60,1$ ppm. Ein Vergleich der NMR-Resonanzfrequenz des verbrückten Fluoratoms in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ (57,3 ppm) mit dem in $[(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{S}][(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]$ ($-53,0$ ppm)^[109] zeigt eine deutliche Abschirmung. Diese kann auf die wesentlich höher polarisierende Eigenschaft der Iod(V)-Zentren auf das Fluoratom zurückgeführt werden. Das im Vergleich zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ um 2 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschobene Resonanzsignal der hypervalent gebundenen Fluoratome im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2^+$ -Kation wird durch die Koordination der Anionenbase Fluorid verursacht. Außerdem verursacht die Fluoridkoordination eine Abschirmung der Resonanzfrequenzen der Fluoratome der Arylgruppe. Alle ^{19}F -NMR-Resonanzsignale für $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ wurden als breite, nicht aufgespaltene Signale detektiert. Kopplungskonstanten konnten somit nicht ermittelt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wechselwirkung zweier elektrophiler Kationen mit der harten Anionen-Base Fluorid zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ eine stärkere Abschirmung auf das $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation nach sich zieht als die Koordination von CH_3CN . Das Resonanzsignal des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions liegt in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]_2[\text{BF}_4]$ im Vergleich zu $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ um 1,7 ppm zu kleineren Frequenzen verschoben.

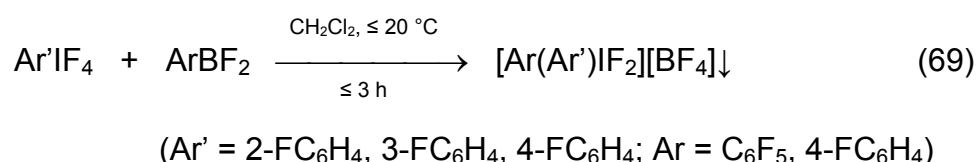
Dieser Effekt lässt sich auf 2 Phänomene zurückführen:

- a) die geringere Elektrophilie des Kations und
- b) die Verschiebung des Labilitätsgleichgewichts im koordinierenden Lösemittel CH₃CN zur linken Seite (Gl. 68).



3.5 *Di(fluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborate: Synthese, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften*

Die Darstellung von Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen, auch „asymmetrischen“, erfolgte in Analogie zur der in Kap. 3.4 beschriebenen Synthese von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$. In einer Substitutionsreaktion wurden Monofluorphenyliod(V)tetrafluoride $Ar'IF_4$ ($Ar' = 2-FC_6H_4, 3-FC_6H_4, 4-FC_6H_4$) mit Lewis-sauren Boranen $ArBF_2$ ($Ar = C_6F_5, 4-FC_6H_4$) umgesetzt (Gl. 69). Die Umsetzung verlief in CH_2Cl_2 bei Temperaturen $\leq 20\text{ }^\circ\text{C}$ bereits innerhalb von 3 h vollständig. Im Fall von $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ und $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ konnten Einkristalle direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden.



Die geringe Reaktionszeit bei Reaktionen mit 2-, 3-, 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid spiegelt die geringere Gruppen-Elektronegativität der Monofluorphenylgruppe im Vergleich zur Pentafluorphenylgruppe in $C_6F_5IF_4$ wieder. Die damit verbundene kleinere positive Partialladung auf dem Iod(V)-Zentrum bedingt eine kleinere elektrostatische Bindungskomponente in den I-F Bindungen und führt so zu einer im Vergleich zum $C_6F_5IF_4$ höheren Fluoriddonoreigenschaft, welche die Fluor-Aryl-Substitution erleichtert. Die Ausbeuten der dabei erhaltenen farblosen Feststoffe von $[2-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$, $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$, $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ und $[(4-FC_6H_4)_2IF_2][BF_4]$ lagen im Bereich von 44 % bis 61 %. Alle vier hydrolyseempfindlichen Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen sind unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ lagerstabil. Deren Zersetzung (exothermes Ereignis) tritt erst oberhalb von $134\text{ }^\circ\text{C}$ auf. Dabei nimmt die thermische Stabilität in der Reihenfolge $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ (T_{Onset} bei $134,3\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ (T_{Onset} bei $142,6\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ $[(4-FC_6H_4)_2IF_2][BF_4]$ (T_{Onset} bei $187,9\text{ }^\circ\text{C}$) $<$ $[2-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ (T_{Onset} bei $197,4\text{ }^\circ\text{C}$) zu.

Die in Tabelle 21 aufgeführten ^{19}F -NMR-spektroskopischen Ergebnisse einer Reihe von Aryl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)-Verbindungen $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zeigt für die C_6F_5 -Gruppe eine tieffrequente Verschiebung der ^{19}F -NMR-Signale in CH_3CN -Lösung beim Ersatz einer elektronenarmen C_6F_5 -Gruppen in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ durch eine elektronenreichere Monofluorphenylgruppe. Dabei zeigt die Abschirmung der C_6F_5 -Resonanzfrequenzen folgende Reihenfolge $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+ > [2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ > [3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ > [4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$. Analog dazu zeigt die ^{19}F -NMR-Resonanzfrequenz der IF_2 -Gruppe mit zunehmender Anzahl an elektronenreichen Monofluorarylgruppen eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Der Einfluss des induktiven Effektes des Fluor-Substituenten in der Monofluorphenylgruppe wird dadurch deutlich, dass sich die ^{19}F -NMR-Resonanzfrequenz der IF_2 -Gruppe von der *ortho*-Fluor zur *para*-Fluor Position zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.

Tabelle 21: Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4), $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN .

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]								
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{19}F -NMR					
			$\text{F}^{2,6}$	F^4	$\text{F}^{3,5}$	IF_n	$\text{x-FC}_6\text{H}_4$	$[\text{}^{11}\text{BF}_4]^-$
$[2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-125,8	-137,6 ^a	-154,7	-66,6 ^b	-98,9	-147,3
$[3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-127,0	-138,5 ^c	-155,4	-74,2 ^d	-103,1	-146,1
$[4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-127,4	-138,7 ^e	-155,5	-74,0 ^f	-99,6	-146,3
$[(4\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	–	–	–	-85,3	-100,5	-145,9
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-125,4	-136,3	-153,7	-58,2	–	-147,7

^a $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(IF)}) = 2\text{ Hz}$.

^b $^4J(\text{F}^{(IF)}, \text{F}^{2,6}) = 14\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^{(IF)}, \text{F}^4) = 2\text{ Hz}$.

^c $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(IF)}) = 2\text{ Hz}$.

^d $^4J(\text{F}^{(IF)}, \text{F}^{2,6}) = 11\text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(IF)}) = 2\text{ Hz}$.

^f $^4J(\text{F}^{(IF)}, \text{F}^{2,6}) = 11\text{ Hz}$.

Die Abnahme der positiven Partialladung (Ladungsdichte) auf Iod(V) in Gegenwart elektronenreicher Arylgruppen macht sich in einer Verschiebung der ^{19}F -NMR-Resonanzfrequenz des $[\text{BF}_4]^-$ -Anions zu höherer Frequenz in der Reihenfolge $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+ < [2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ < [4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ < [3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ < [(4\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ bemerkbar.

Tabelle 22: Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4) und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN .

Verbindung	Lösemittel	T [K]	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]				
			$^1\text{H-NMR}^{\text{a}}$				
			H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
$[\text{2-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	–	7,8	7,8	8,2	8,0
$[\text{3-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	8,1	–	7,7	8,1	8,1
$[\text{4-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	8,3 ^b	7,7 ^c	–	7,7 ^c	8,3 ^b
$[(\text{4-C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	8,1 ^d	7,6 ^e	–	7,6 ^e	8,1 ^d

^a Die Zuordnung wurde durch $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationstechniken abgesichert^[72].

^b $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 10\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 10\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 4\text{ Hz}$.

^c $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 10\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 10\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8\text{ Hz}$.

^d $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 4\text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8\text{ Hz}$.

Analog zu dem in Kap. 3.2 durchgeführten Vergleich von ^1H -Resonanzfrequenzen der Aryliod(V)tetrafluoride mit denen der entsprechenden monovalenten Iodverbindungen $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ macht sich auch bei den vier Diaryldifluorid(V)-Verbindungen der stark elektronenziehende Charakter der IF_2 -Gruppe in der Verschiebung aller ^1H -Resonanzfrequenzen bemerkbar. Bei drei von den in Tabelle 22 aufgeführten Feststoffen ($[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$) wurde ^1H -NMR-spektroskopisch neben der Diaryldifluorid(V)-Verbindung im Feststoff noch co-kristallisiertes CH_2Cl_2 detektiert. Aus dem Vergleich der Integrale für die $\text{x-FC}_6\text{H}_4$ -Gruppe mit dem von CH_2Cl_2 im ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich für die Feststoffe folgende Zusammensetzungen: $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,4\text{ CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,1\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ sowie $[(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,1\text{ CH}_2\text{Cl}_2$. Die Röntgenstrukturanalyse beschreibt im Fall von $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ das Salz als co-Kristallisat mit $0,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$. Anzumerken bleibt hier, dass co-kristallisiertes CH_2Cl_2 im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}\text{ hPa}$) nach 5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 5 min bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ abgezogen werden konnte und anschließend NMR-spektroskopisch nicht mehr detektiert werden konnte. Ein Vergleich der in Tabelle 23 zusammengestellten ^{13}C -NMR-spektroskopischen Ergebnisse zeigt, dass der Ersatz einer elektronenarmen C_6F_5 -Gruppe durch eine elektronenreichere Monofluorarylgruppe auf die verbleibende C_6F_5 -Gruppe in $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ nur einen geringen Einfluss hat. Nur C^1 und untergeordnet C^4 reagieren auf die elektronischen Änderungen in $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$. Der Ersatz einer elektronenarmen C_6F_5 -Gruppe durch eine elektronenreiche $\text{4-FC}_6\text{H}_5$ -Gruppe bewirkt eine Entschirmung des C^1 -Kerns im

verbliebenen Pentafluorphenylrest von ca. 1,3 ppm sowie eine Abschirmung des C⁴-Kerns von ca. 0,8 ppm.

Tabelle 23: Vergleich der ¹³C-NMR-Verschiebungswerte von [x-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] (x = 2, 3 und 4), [(4-FC₆H₄)₂IF₂][BF₄] und [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] bei 24 °C in CH₃CN.

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]														
¹³ C-NMR														
			C ₆ F ₅						x-FC ₆ H ₄					
Verbindung	Löse- mittel	T [K]	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
[2-C ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	CH ₃ CN	297	113,5	147,0 ^a	140,0 ^b	148,5 ^c	140,0 ^b	147,0 ^a	125,7	159,6 ^d	120,8 ^e	129,4 ^f	132,2 ^g	140,5 ^h
[3-C ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	CH ₃ CN	297	114,0	146,8 ⁱ	139,4 ^j	147,9 ^k	139,4 ^j	146,8 ⁱ	135,8	118,6 ^l	164,4 ^m	124,5 ⁿ	134,6 ^o	127,4 ^p
[4-C ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	CH ₃ CN	297	114,1	146,9 ^q	139,6 ^r	148,0 ^s	139,6 ^r	146,9 ^q	129,1	134,4 ^t	121,4 ^u	167,8 ^v	121,4 ^u	134,4 ^t
[(4-C ₆ H ₄) ₂ IF ₂][BF ₄]	CH ₃ CN	297	–	–	–	–	–	–	133,4	133,2 ^w	120,9 ^x	167,3 ^y	120,9 ^x	133,2 ^w
[(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄]	CH ₃ CN	297	112,8	146,9	140,0	148,8	140,0	146,9	–	–	–	–	–	–

^a ¹J(C²,F²) = 261 Hz, ¹J(C⁶,F⁶) = 261 Hz, ^b ¹J(C³,F³) = 253 Hz, ¹J(C⁵,F⁵) = 253 Hz, ^c ¹J(C⁴,F⁴) = 265 Hz, ^d ¹J(C²,F²) = 261 Hz, ^e ¹J(C³,H³) = 174 Hz, ^f ¹J(C⁴,H⁴) = 171 Hz, ^g ¹J(C⁵,H⁵) = 173 Hz, ^h ¹J(C⁴,H⁴) = 175 Hz, ⁱ ¹J(C²,F²) = 261 Hz, ¹J(C⁶,F⁶) = 261 Hz, ^j ¹J(C³,F³) = 255 Hz, ¹J(C⁵,F⁵) = 255 Hz, ^k ¹J(C⁴,F⁴) = 264 Hz, ^l ¹J(C²,H²) = 177 Hz, ^m ¹J(C³,F³) = 257 Hz, ⁿ ¹J(C⁴,H⁴) = 168 Hz, ^o ¹J(C⁵,H⁵) = 173 Hz, ^p ¹J(C⁶,H⁶) = 178 Hz, ^q ¹J(C²,F²) = 260 Hz, ¹J(C⁶,F⁶) = 260 Hz, ^r ¹J(C³,F³) = 258 Hz, ¹J(C⁵,F⁵) = 258 Hz, ^s ¹J(C⁴,F⁴) = 265 Hz, ^t ¹J(C²,H²) = 177 Hz, ¹J(C⁶,H⁶) = 177 Hz, ^u ¹J(C³,H³) = 173 Hz, ¹J(C⁵,H⁵) = 173 Hz, ^v ²J(C^{3,5},F⁴) = 25 Hz, ²J(C³,H²) = 4 Hz, ²J(C⁵,H⁶) = 4 Hz, ^w ¹J(C⁴,F⁴) = 259 Hz, ²J(C⁴,H^{3,5}) = 10 Hz, ¹J(C⁴,H^{2,6}) = 4 Hz, ^x ¹J(C²,H²) = 176 Hz, ¹J(C⁶,H⁶) = 176 Hz, ^y ¹J(C³,H³) = 172 Hz, ¹J(C⁵,H⁵) = 176 Hz, ²J(C^{3,5},F⁴) = 24 Hz, ²J(C³,H²) = 4 Hz, ²J(C⁵,H⁶) = 4 Hz, ¹J(C⁴,F⁴) = 258 Hz.

Um den Einfluss des Iod(V)-Zentrums in Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen auf unterschiedlich elektronenreiche Arylreste mittels ¹³C-NMR zu untersuchen, bietet sich ein Vergleich mit der entsprechenden monovalenten Aryliod-Verbindung x-FC₆H₄I an (Tabelle 24). Bei den drei isomeren [x-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kationen liegt die Entschirmung von C¹ der x-FC₆H₄-Gruppe im Vergleich zu den entsprechenden Monofluorphenyliod-Verbindungen im Bereich von 41,2 ppm bis 44,5 ppm.

Tabelle 24: Veränderung der ¹³C-NMR-Verschiebungswerte beim Übergang von x-FC₆H₄I nach [x-FC₆H₄(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] bei 24 °C in CH₃CN.

¹³ C-NMR-Chemische Verschiebung (δ) [ppm]									
Ar	2-FC ₆ H ₄			3-FC ₆ H ₄			4-FC ₆ H ₄		
C-Atom	Arl	[Ar(C ₆ F ₅)lF ₂] ⁺	Δδ [ppm]	Arl	[Ar(C ₆ F ₅)lF ₂] ⁺	Δδ [ppm]	Arl	[Ar(C ₆ F ₅)lF ₂] ⁺	Δδ [ppm]
C ¹	81,2	125,7	44,5	93,8	135,8	42,0	87,9	129,1	41,2
C ²	161,9	159,6	−2,3	125,0	118,6	−6,4	140,1	134,4	−5,7
C ³	116,1	120,8	4,7	162,7	164,4	1,7	118,1	121,4	3,3
C ⁴	126,6	129,4	2,8	115,4	124,5	9,1	163,0	167,8	4,8
C ⁵	139,9	132,2	−7,7	132,2	134,6	2,4	118,1	121,4	3,3
C ⁶	130,9	140,5	9,6	134,0	127,4	−6,6	140,1	134,4	−5,7

In den Schwingungsspektren der Diaryldifluorid(V)-Verbindungen $[\text{Ar}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$, $3\text{-FC}_6\text{H}_4$ und $4\text{-FC}_6\text{H}_4$) werden die intensiven Banden bei 556 cm^{-1} , 554 cm^{-1} und 542 cm^{-1} der symmetrischen IF_2 -Valenzschwingung in $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ zugeordnet (Tabelle 25). Die Zuordnung der Banden erfolgte dabei zum einen durch den Vergleich mit Spektren von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ bzw. $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ ($x = 2, 3$ und 4) und zum anderen durch den Vergleich von experimentell erhaltenen Frequenzen mit berechneten Ramanfrequenzen und -intensitäten. Während die Bande der asymmetrischen IF_2 -Valenzschwingung im Ramanspektrum von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ der Bande bei 588 cm^{-1} zugeordnet werden konnte, erfolgte aufgrund zahlreicher Überlagerungen in den Spektren von $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit den entsprechenden Aryliodbenzenen keine Zuordnung. Die IF_2 -Deformationsschwingung liegt bei allen Verbindungen im Bereich von 154 cm^{-1} bis 175 cm^{-1} und ist mit der in $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (174 cm^{-1})^[42] vergleichbar.

Tabelle 25: Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($x = 2, 3$ und 4).

Raman						
$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$		$[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$		$[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$		Zuordnung
Exp. ^a	Ber. ^b	Exp.	Ber. ^b	Exp.	Ber. ^b	
556(100)	585(2) 580(13)	554(90)	574(14)	542(83)	578(13) 564(10)	$\nu_s(\text{IF}_2)$
–	647(1) 642(<1)	–	633(<1)	588(28)	634(1) 622(3)	$\nu_{as}(\text{IF}_2)$
175(25)	290(1) 161(2)	154(21)	263(<1) 235(<1)	163(27)	236(<1) 169(5)	$\delta(\text{IF}_2)$

^a Das vollständige Raman-Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.

^b B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

3.5.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Eine Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Daten von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ gibt Tabelle 26 wieder. Die Molekülstruktur von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ wird in Abbildung 24 und die von

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] in Abbildung 25 wiedergegeben. Ausgewählte Strukturparameter, wie Abstände und Winkel, sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Einkristalle von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄], die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer CH₂Cl₂-Reaktionslösung von 4-FC₆H₄IF₄ und C₆F₅BF₂ erhalten werden. Im Fall von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] konnten für die Struktur zwei unterschiedliche Modifikationen erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden **a**) aus einer CH₂Cl₂-Reaktionslösung von 3-FC₆H₄IF₄ und C₆F₅BF₂ und **b**) in Gegenwart von CH₃CN aus einer CH₂Cl₂-Reaktionslösung von 3-FC₆H₄IF₄ und C₆F₅BF₂·n CH₃CN erhalten. [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit den Gitterkonstanten *a* = 13,4487(16) Å, *b* = 12,2497(15) Å und *c* = 19,390(2) Å und den Winkeln α = 90 °, β = 94,056(2) ° und γ = 90 °. In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus jeweils zwei kristallographisch unabhängigen [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kationen und [BF₄][−]-Anionen.

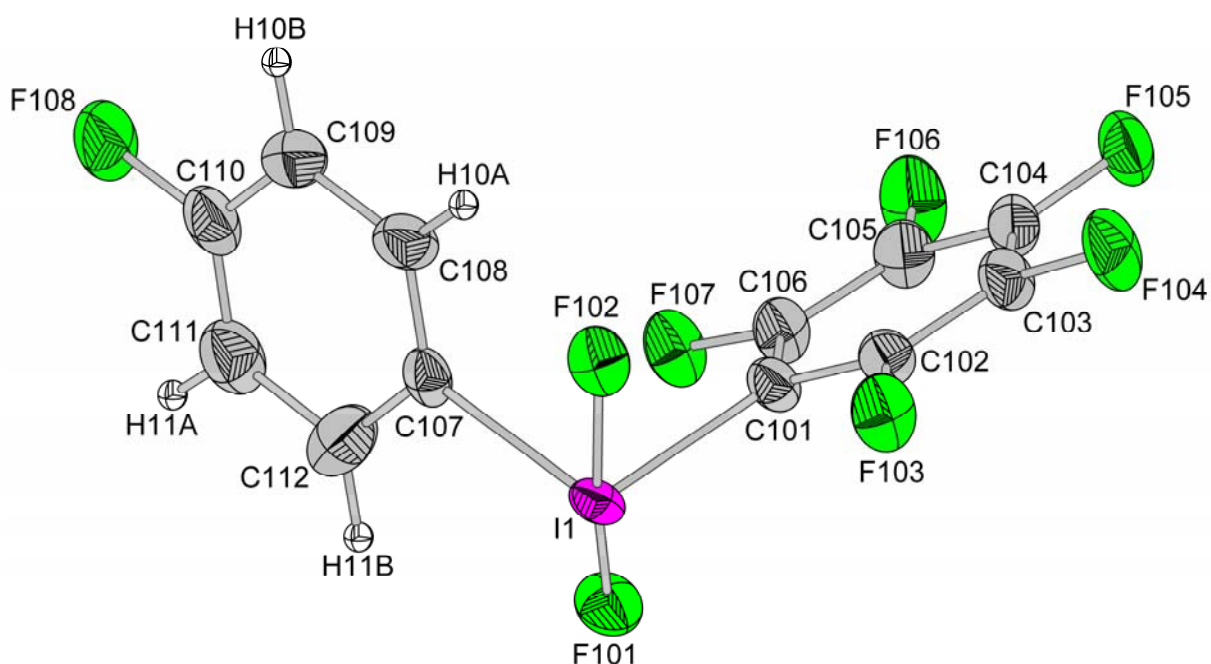


Abbildung 24: Molekülstruktur eines [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die erste Modifikation (**a**) von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit den Gitterkonstanten *a* = 21,0519(17) Å, *b* = 10,3945(8) Å und *c* = 15,3593(12) Å und den Winkeln α = 90 °, β = 103,633(2) ° und γ = 90 °. In der

Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus je einem $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation und $[\text{BF}_4]^-$ -Anion sowie einem halben co-kristallisierten CH_2Cl_2 -Molekül. Mit einem Abstand $> 5,6 \text{ \AA}$ zwischen dem Kation und den Chloratomen von CH_2Cl_2 besteht kein signifikanter intermolekularer $\text{I}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt.

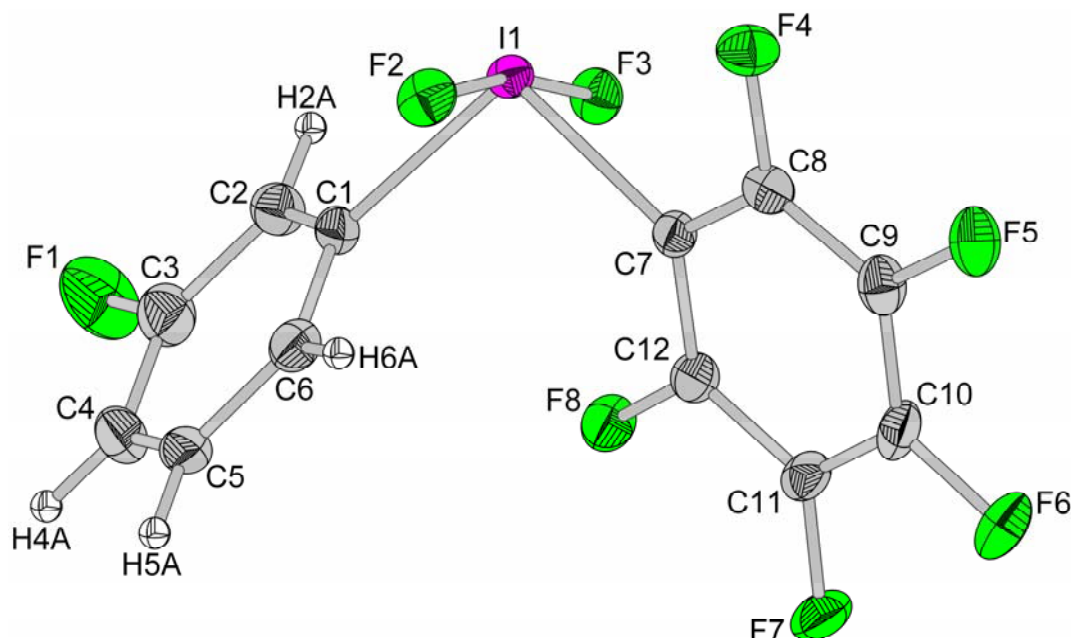


Abbildung 25: Molekülstruktur (Modifikation a) des $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die zweite Modifikation **(b)** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 12,6188(8) \text{ \AA}$, $b = 13,5641(9) \text{ \AA}$ und $c = 17,3447(11) \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht hier aus jeweils zwei symmetrieunabhängigen $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kationen und $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen. In allen drei Fällen weist das $[\text{Ar}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation ($\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ und $3\text{-FC}_6\text{H}_4$) eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur auf. Dabei besetzen die elektronegativen Fluoratome die axialen Positionen. Beide Arylgruppen sowie das freie Elektronenpaar nehmen äquatoriale Positionen ein. Da keine bedeutenden Unterschiede in der Molekülgeometrie des Kations zwischen der Modifikation a) und b) bestehen, werden im folgenden Kapitel nur die Abstände und Winkel der monoklinen Modifikation **(a)** von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ diskutiert. Weitere wichtige Abstände und Winkel der zweiten Modifikation **(b)** sind in Tabelle 27 aufgeführt. Die im Vergleich zum $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation etwas längeren mittleren I-F bzw. I-C-Abstände von $1,92(2) \text{ \AA}$ bzw. $2,09(3) \text{ \AA}$ im $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation und $1,93(1) \text{ \AA}$ bzw. $2,08(3) \text{ \AA}$ im

$[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kationen sind auf die geringere positive Partialladung des Iod(V)-Zentrums in den $[x\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kationen zurückzuführen. Dies führt zu einer geringeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Iod(V)-Zentrum und den beiden Fluoratomen und somit zu einer Bindungsverlängerung. Der mittlere F-I-F-Winkel ist im $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation ($167,96(13)^\circ$) und im $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation ($169,60(9)^\circ$) im Vergleich zum $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation leicht aufgeweitet. Die Abnahme des mittleren C-I-C Winkels in der Reihenfolge $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ ($102,71(19)^\circ$) $>$ $[4\text{-F}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ ($100,2(2)^\circ$) $>$ $[3\text{-F}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ ($99,46(14)^\circ$) $>$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{IF}_2]^+$ ($92,64(18)^\circ$) macht den höheren Raumbedarf der C_6F_5 -Gruppe im Vergleich zur Monofluorarylgruppe bzw. zur Phenylgruppe deutlich.

Alle drei Strukturen weisen drei Kationen-Anionen-Kontakte zwischen dem Iod(V)-Zentrum und Fluoratomen von benachbarten $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen auf, die alle signifikant unter der Summe der van der Waals Radien für I-F ($3,45 \text{ \AA}$)^[92] nach Bondi liegen. Die in Abbildung 26 bzw. Abbildung 27 dargestellten Molekülgeometrien der beiden Kationen zeigen Umgebungen der Iod(V)-Zentren, die deutlich von einer oktaedrischen abweichen. Die Umgebung gleicht der im $[\text{IF}_6]^-$ -Anion^[110].

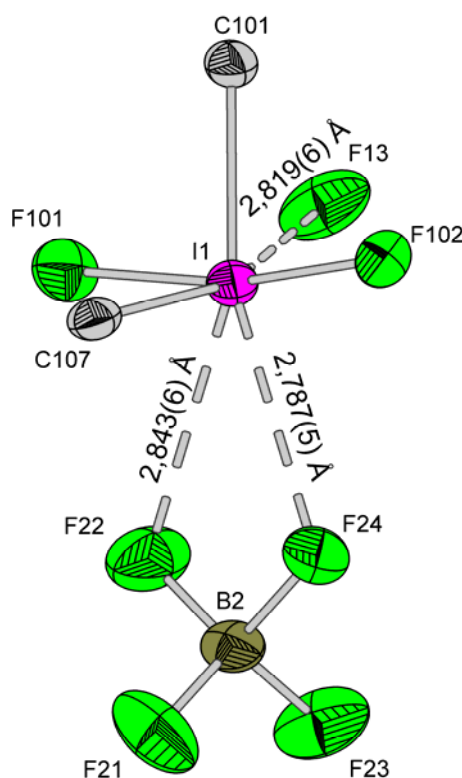


Abbildung 26: Molekülstruktur des $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kations mit drei intermolekularen I-F-Kontakten.

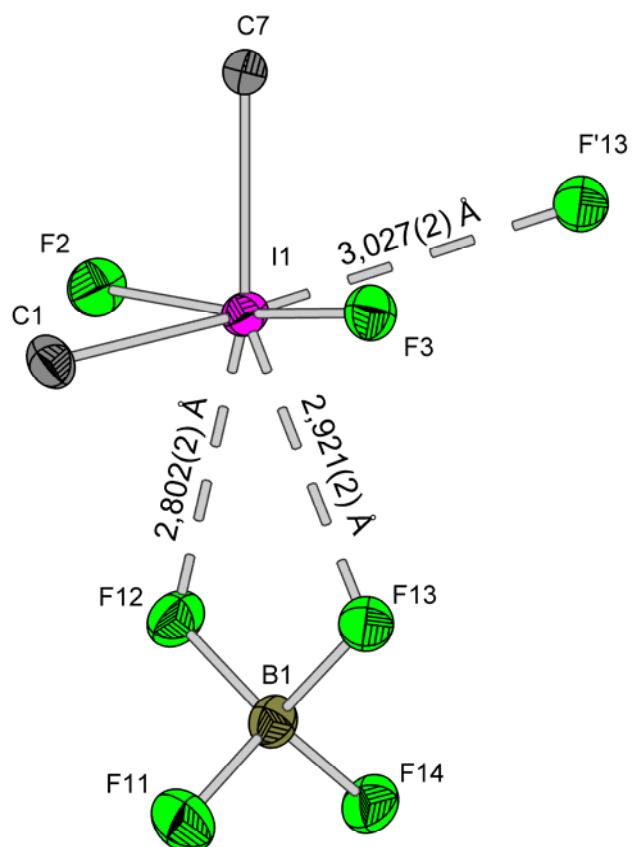


Abbildung 27: Molekülstruktur des [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kations (Modifikation a) mit drei intermolekularen I-F-Kontakten.

Tabelle 26: Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] und den beiden Modifikationen a) und b) von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

	[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]	[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]·0,5 CH ₂ Cl ₂ ^(a)	[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄] ^(b)
Empirische Formel	C ₁₂ H ₄ BF ₁₂ I	C _{12,5} H ₅ BCIF ₁₂ I	C ₁₂ H ₄ BF ₁₂ I
Messtemperatur	120(±2) K	120(±2) K	120(±2) K
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 13,4487(16) Å, <i>α</i> = 90 °	<i>a</i> = 21,0519(17) Å, <i>α</i> = 90 °	<i>a</i> = 12,6188(8) Å, <i>α</i> = 90 °
	<i>b</i> = 12,2497(15) Å, <i>β</i> = 94,056(2) °	<i>b</i> = 10,3945(8) Å, <i>β</i> = 103,633(2) °	<i>b</i> = 13,5641(9) Å, <i>β</i> = 90 °
	<i>c</i> = 19,390(2) Å, <i>γ</i> = 90 °	<i>c</i> = 15,3593(12) Å, <i>γ</i> = 90 °	<i>c</i> = 17,3447(11) Å, <i>γ</i> = 90 °
Z	8	8	8
Dichte (berechnet)	2,142 g/cm ³	2,263 g/cm ³	2,299 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2,133 mm ⁻¹	2,248 mm ⁻¹	2,289 mm ⁻¹
F(000)	1936	2104	1936
Kristallabmessungen	0,42 x 0,39 x 0,23 mm ³	0,27 x 0,20 x 0,16 mm ³	0,40 x 0,37 x 0,09 mm ³
Diffraktometer	Bruker AXS SMART APEX mit APEX II Flächenzähler		
Scan Bereich (°)	1,79 ° bis 28,08 °	1,99 ° bis 28,08 °	1,91 ° bis 28,08 °
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	29232	12455	25236
Unabhängige Reflexe	7718 [<i>R</i> _(int) = 0,0484]	3957 [<i>R</i> _(int) = 0,0324]	7219 [<i>R</i> _(int) = 0,0494]
Absorptionskorrektur		Semi-empirisch	
Methode der Strukturverfeinerung		Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen F ²	
Reflexe / „restraints“ / Parameter	7718 / 0 / 477	3957 / 0 / 249	7219 / 0 / 469
R mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0589, <i>wR</i> ₂ = 0,1400	<i>R</i> ₁ = 0,0349, <i>wR</i> ₂ = 0,0787	<i>R</i> ₁ = 0,0322, <i>wR</i> ₂ = 0,0704
Restelektronendichte	1,738 und -1,009 eÅ ⁻³	0,978 und -0,955 eÅ ⁻³	0,960 und -0,873 eÅ ⁻³
verwendete Programme ^[75]		SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL	

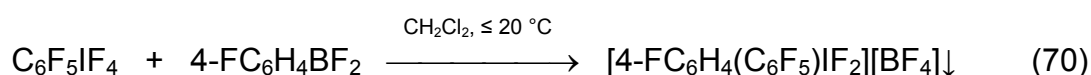
Tabelle 27: Ausgewählte Strukturparameter von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] und den beiden Modifikationen a) und b) von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄] ^a		[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄]·0,5 CH ₂ Cl ₂ (a)		[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IF ₂][BF ₄] (b) ^a	
	Abstand [Å]		Abstand [Å]		Abstand [Å]
I(1)-F(101)	1,919(4)	I(1)-F(2)	1,928(2)	I(1)-F(101)	1,903(3)
I(1)-F(102)	1,932(5)	I(1)-F(3)	1,932(2)	I(1)-F(102)	1,943(2)
I(1)-C(101)	2,072(7)	I(1)-C(1)	2,101(4)	I(1)-C(101)	2,108(4)
I(1)-C(107)	2,113(7)	I(1)-C(7)	2,066(3)	I(1)-C(107)	2,080(4)
C-C	1,351(11) - 1,398(11)	C-C	1,365(6) - 1,388(5)	C-C	1,362(8) - 1,396(6)
C-F	1,313(8) - 1,338(8)	C-F	1,323(4) - 1,342(5)	C-F	1,315(5) - 1,350(5)
I(1)···F(13)	2,819(6)	I(1)···F(12)	2,802(2)	I(1)···F(11)	2,836(3)
I(1)···F(22)	2,843(6)	I(1)···F(13)	2,921(2)	I(1)···F(12)	2,759(3)
I(1)···F(24)	2,787(5)	I(1)···F'(13)	3,027(2)	I(1)···F(23)	2,811(3)
		I(1)···Cl(1)	5,683(2)		
	Winkel [°]		Winkel [°]		Winkel [°]
F(101)-I(1)-F(102)	167,24(19)	F(2)-I(1)-F(3)	169,60(9)	F(101)-I(1)-F(102)	167,66(11)
C(101)-I(1)-C(107)	99,6(3)	C(1)-I(1)-C(7)	99,46(14)	C(101)-I(1)-C(107)	97,69(16)
F(101)-I(1)-C(101)	85,6(2)	F(2)-I(1)-C(1)	87,29(13)	F(101)-I(1)-C(101)	87,24(15)
F(102)-I(1)-C(101)	84,0(2)	F(3)-I(1)-C(1)	86,68(12)	F(102)-I(1)-C(101)	86,72(14)
F(101)-I(1)-C(107)	87,6(3)	F(2)-I(1)-C(7)	85,35(12)	F(101)-I(1)-C(107)	86,57(15)
F(102)-I(1)-C(107)	86,9(2)	F(3)-I(1)-C(7)	87,29(12)	F(102)-I(1)-C(107)	83,58(14)
C(102)-C(101)-C(106)	119,7(6)	C(2)-C(1)-C(6)	125,4(4)	C(102)-C(101)-C(106)	125,0(4)
C(108)-C(107)-C(112)	124,1(7)	C(8)-C(7)-C(12)	120,1(3)	C(108)-C(107)-C(112)	120,0(4)
C(108)-C(107)-I(1)-F(101)	155,1(6)	C(8)-C(7)-I(1)-F(3)	125,5(3)	C(108)-C(107)-I(1)-F(102)	124,7(4)
C(106)-C(101)-I(1)-F(102)	127,7(7)	C(2)-C(1)-I(1)-F(2)	146,7(3)	C(106)-C(101)-I(1)-F(101)	148,8(3)
C(101)-I(1)-C(107)-C(112)	113,8(6)	C(1)-I(1)-C(7)-C(8)	148,3(3)	C(101)-I(1)-C(107)-C(112)	136,7(3)
C(107)-I(1)-C(101)-C(102)	137,2(6)	C(7)-I(1)-C(1)-C(2)	128,5(3)	C(107)-I(1)-C(101)-C(102)	114,9(3)

^a Wiedergabe der Parameter von Kation 1. Kation 2 besitzt vergleichbare Parameter.

3.5.2 Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ mit $4-FC_6H_4BF_2$

Prinzipiell bietet sich auch die alternative Kombination von Ausgangsmaterialien für die Darstellung asymmetrischer Diaryldifluorid(V)-Verbindungen an, nämlich die Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ (schwächerer Fluorid-Donor als $4-FC_6H_4IF_4$) mit der im Vergleich zum $C_6F_5BF_2$ schwächeren Lewis-Säure $4-FC_6H_4BF_2$ (Gl. 70).



Die Umsetzung einer gekühlten ($-45^\circ C$) $C_6F_5IF_4/CH_2Cl_2$ -Lösung mit einer gekühlten ($-45^\circ C$) $4-FC_6H_4BF_2/CH_2Cl_2$ -Lösung führt sofort zur Bildung einer schwarzen Suspension. Nach einer Reaktionszeit von 4 d bei RT enthielt der Feststoff neben $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ (52 mol-%) beachtliche Mengen $[4-FC_6H_4(C_6F_5)I][BF_4]$ (46 mol-%) sowie C_6F_5I (3 mol-%). Dabei war der schwarze Feststoff ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch untersucht worden.

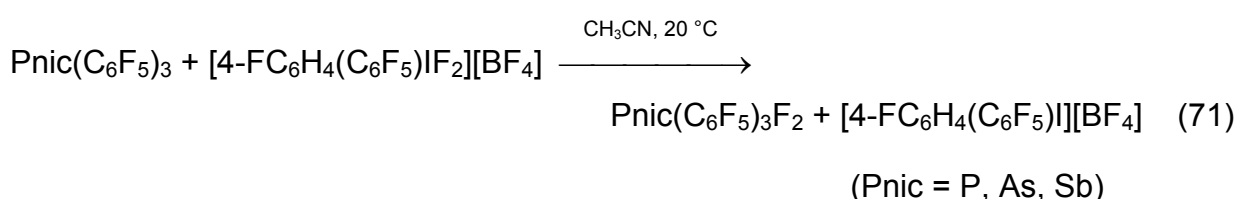
3.5.3 Ausgewählte Reaktivitäten von $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$

Um das Fluorierungspotential der $[x-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kationen im Vergleich zum $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation einzuordnen, wurde das schwächste elektrophile $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kation, stellvertretend für die Gruppe der $[x-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kationen, in Fluorierungsreaktionen mit sechs oxidativ fluorierbaren Verbindungen eingesetzt. Analog zu der Umsetzung mit dem $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Salz wurde $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ mit vier Tris(pentafluorphenyl)pniktid(III)-Verbindungen^[94] (Pnic = P, As, Sb, Bi) sowie den monovalenten Iodverbindungen C_6F_5I und $4-FC_6H_4I$ umgesetzt.

3.5.3.1 *[4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] als oxidatives Fluorierungsmittel*

3.5.3.1.1 *Reaktion mit Pnic(C₆F₅)₃ (Pnic = P, As, Sb, Bi) in CH₃CN*

Zur oxidativen Fluorierung von Triorganylniktid-Verbindungen wurde bei RT eine entsprechende Tris(pentafluorphenyl)niktid/CH₃CN-Lösung (Pnic = P, Sb, As, Bi) im zweifachen Überschuss mit einer [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]/CH₃CN-Lösung versetzt und der Reaktionsfortschritt ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht (Gl. 71).



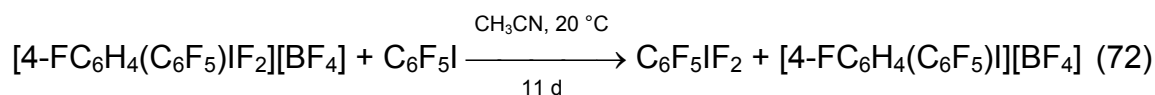
Wird die Reaktivität von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit der von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] gegenüber Triorganylniktid-Verbindungen verglichen, so zeigt sich auch hier nicht die erwartete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von Phosphor nach Bismut. Dabei wurde die benötigte Zeit für die vollständige Reduktion der Iod(V)-Verbindung zur Iod(III)-Verbindung als Maß genommen. Für die Reaktivität ergab sich folgende Reihenfolge: (C₆F₅)₃Sb (25 min) > (C₆F₅)₃As (3,5 h) > (C₆F₅)₃Bi (70 h) > (C₆F₅)₃P (9 d).

Anders als bei Reaktionen mit [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] konnte hier nur bei (C₆F₅)₃P, (C₆F₅)₃As und (C₆F₅)₃Sb die vollständige Fluoraddition beobachtet werden. Bei der Umsetzung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit P(C₆F₅)₃ wurde nach 9 d neben (C₆F₅)₃PF₂ (20 mol-%) auch (C₆F₅)₃PO (10 mol-%) detektiert, welches aus der Hydrolyse (Permeation von Luftfeuchtigkeit durch FEP) von (C₆F₅)₃PF₂ resultieren dürfte. Der Anteil an beobachtetem HF (27 mol-%) in der Reaktionslösung lag dabei gering über dem zu erwartenden Wert. Bei der Umsetzung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit Bi(C₆F₅)₃ wurde in der Reaktionslösung neben nicht umgesetztem Bi(C₆F₅)₃ (46 mol-%) [4-FC₆H₄(C₆F₅)I][BF₄] (7 mol-%), [(C₆F₅)₂I][BF₄] (22 mol-%), C₆F₅H (24 mol-%) und 1,4-F₂C₆H₄ (13 mol-%) gefunden. Der genaue Reaktionsablauf konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Es gibt Hinweise auf die Bildung der instabilen Zwischenstufe 4-FC₆H₄(C₆F₅)₂IF₂. Die in der Reaktionslösung detektierten Eliminierungsprodukte C₆F₅H (24 mol-%) und 1,4-F₂C₆H₄ (13 mol-%) dienen dabei als

Indikatoren für diese Zwischenstufe. Zudem lässt sich die Bildung von $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (22 mol-%) einfach durch Eliminierung aus der Zwischenstufe ableiten. Die Zwischenstufe resultiert, wenn mindestens eine C_6F_5 -Gruppe von $Bi(C_6F_5)_3$ auf $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ übertragen wird.

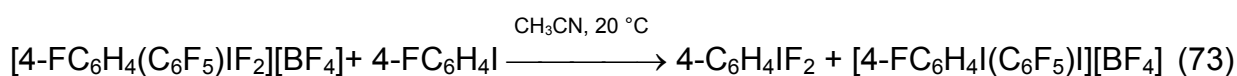
3.5.3.1.2 Fluoraddition an C_6F_5I in CH_3CN

Während die monovalente Iod(I)-Verbindung C_6F_5I mit $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ innerhalb von 48 h bei 20 °C in CH_3CN zu $C_6F_5IF_2$ fluoriert wurde, dauert die Reaktion von C_6F_5I mit $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ 11 Tage (Gl. 72). In der Reaktionslösung wurde neben dem Fluorierungsprodukt $C_6F_5IF_2$ (13 mol-%) und dem Reduktionsprodukt $[4-FC_6H_4(C_6F_5)I][BF_4]$ (22 mol-%) das im Überschuss eingesetzte C_6F_5I (53 mol-%) sowie $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IO][BF_4]$ (12 mol-%) detektiert. Letzteres resultierte dabei aufgrund der langen Reaktionszeit durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit (Permeation durch FEP).



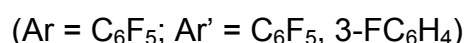
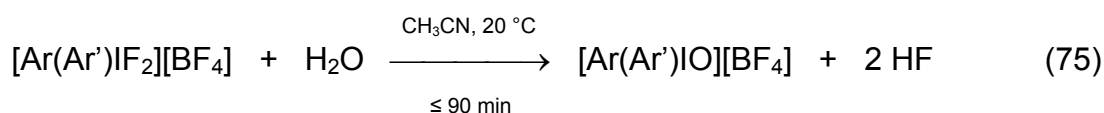
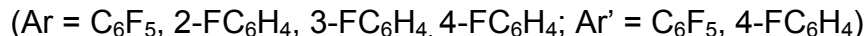
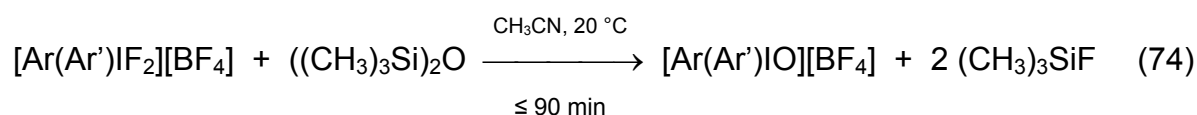
3.5.3.1.3 Fluoraddition an $4-FC_6H_4I$ in CH_3CN

Die oxidative Fluorierung von $4-FC_6H_4I$ mit $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$ erfolgte in CH_3CN -Lösung innerhalb von 71 h bei RT (Gl. 73). Die Reaktionslösung enthielt nach 71 h neben dem Fluorierungsprodukt $4-FC_6H_4IF_2$ (21 mol-%) das Reduktionsprodukt $[4-FC_6H_4(C_6F_5)I][BF_4]$ (29 mol-%), $4-FC_6H_4I$ (48 mol-%) sowie die Iod(V)-Verbindung $4-FC_6H_4IOF_2$ (2 mol-%). Die Bildung von $4-FC_6H_4IOF_2$ kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden.



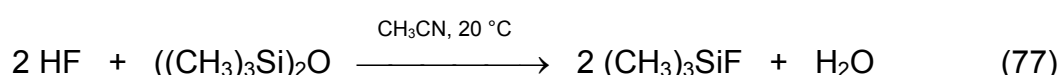
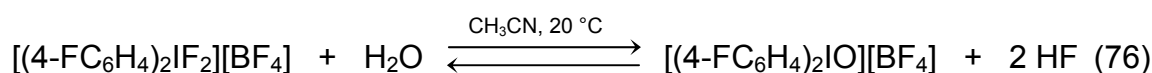
3.6 *Diaryliodosyl(V)tetrafluoroborate: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften*

Für die Darstellung von Diaryliodosyl(V)-Verbindungen lassen sich prinzipiell unterschiedliche Synthesestrategien nutzen. Während die basenkatalysierte Selbstkondensation von ArIO_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, 4- FC_6H_4 , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) einzig zu symmetrischen Diaryliodosyl-Kationen führt^[55], wird in dieser Arbeit der Ersatz der beiden hypervalent an Iod gebundenen Fluoratome durch ein Sauerstoffatom in $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4) beschrieben. Als Fluor-Sauerstoff-Substitutionsreagenzien eignen sich, analog zu der in Kap. 3.3 vorgestellten Darstellung von ArIOF_2 aus ArIF_4 , $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (Gl. 74) und H_2O (Gl. 75).



Dabei erfolgte die Umsetzung der entsprechenden Diaryldifluorod(V)-Verbindung gelöst in CH_3CN mit einem Überschuss an $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ oder H_2O bei 20°C . Nach einer Reaktionszeit von ≤ 90 min konnten die entsprechenden Diaryliodosyl(V)-Verbindungen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot 0,3 \text{ CH}_3\text{CN}$ (aus NMR-Daten), $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$, $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ mit Ausbeuten im Bereich von 65 % bis 99 % erhalten werden. Die thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (T_{Onset} bei $90,6^\circ\text{C}$) < $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ (T_{Onset} bei $126,5^\circ\text{C}$) < $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ (T_{Onset} bei $148,1^\circ\text{C}$) < $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (T_{Onset} bei $160,6^\circ\text{C}$) < $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ (T_{Onset} bei $170,5^\circ\text{C}$) zu. Zu erwähnen bleibt an dieser Stelle, dass die analoge Reaktion von $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ sehr langsam verläuft, so dass

nach 30 min bei RT in der Reaktionslösung weniger als 1 mol-% an $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ detektiert werden konnte. Durch die Zugabe von H_2O konnte die Reaktion stark beschleunigt werden. Als Ursache dieser geringen Reaktionsgeschwindigkeit dürfte die deutlich geringere Elektrophilie des Iod(V)-Zentrums im $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation im Vergleich zu $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kationen verantwortlich gemacht werden. Die Wasserzugabe ermöglicht dabei den Ablauf der Reaktion auf einem schnelleren, alternativen, elektrophil unterstützten Reaktionsweg (Gl. 76). Das durch Hydrolyse der hypervalent gebundenen Fluoratome am Iod(V)-Zentrum in $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ entstehende HF reagiert anschließend mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ zu H_2O und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (Gl. 77). ^{19}F -NMR-spektroskopisch wurde in der Mutterlauge neben $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (89,9 mol-%) die praktisch äquivalente Menge an $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (189,9 mol-%) detektiert.



Die so dargestellten Salze wurden ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Substitution beider Fluoratome in Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen durch ein Sauerstoffatom macht sich in einer Verschiebung der ^{19}F -Resonanzfrequenzen aller Arylfluoratome zu niedrigeren Frequenzen bemerkbar. Der im Vergleich zur IF_2 -Gruppe geringere induktive Effekt der IO-Gruppe führt zu einer Abschirmung der Arylfluoratome (Tabelle 28).

Tabelle 28: Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4) bei 24°C in CH_3CN .

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]							
Verbindung	Lösemittel	T [K]	^{19}F -NMR				
			$\text{F}^{2,6}$	F^4	$\text{F}^{3,5}$	x- FC_6H_4	$[\text{BF}_4]^-$
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-129,8	-140,0	-155,1	–	-149,1
$[2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-131,1	-140,8 ^a	-156,0	-100,2	-147,9
$[3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-128,0	-139,8 ^b	-155,6	-105,0	-149,1
$[4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	-128,4	-140,1 ^c	-156,0	-102,5 ^d	-147,8
$[(4\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	–	–	–	-102,7 ^e	-145,9

^a $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 7 \text{ Hz}$, ^b $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 8 \text{ Hz}$, ^c $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 8 \text{ Hz}$,

^d $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 4 \text{ Hz}$, ^e $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5 \text{ Hz}$.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnisse der vier Diaryliodosyl(V)-Verbindungen zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Monofluoriodbenzenen für alle Arylwasserstoffatome eine deutliche Verschiebung (0,3 ppm – 0,8 ppm) zu hohen Frequenzen (Tabelle 29). Im Fall von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ und $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ wurde ^1H -NMR-spektroskopisch in der CH_3NO_2 -Lösung noch CH_3CN detektiert. Der Vergleich der aus ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelten Stoffmengen an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (0,044 mmol) und CH_3CN (0,015 mmol) ergibt folgende Zusammensetzung: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot 0,3 \text{ CH}_3\text{CN}$. Im Fall von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ zeigen sowohl die Ergebnisse aus dem Vergleich der ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten molaren Anteile an $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ (100 mol-%) und CH_3CN (100 mol-%) als auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eine 1 : 1 Stöchiometrie von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ und CH_3CN .

Tabelle 29: Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4) bei 24 °C in CH_3CN .

Verbindung	Lösemittel	T [K]	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]				
			^1H -NMR ^a				
			H^2	H^3	H^4	H^5	H^6
$[2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	–	7,7	7,5	8,1	7,9
$[3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	7,9	–	7,6	7,9	7,9
$[4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	8,2 ^b	7,6 ^c	–	7,6 ^c	8,2 ^b
$[(4\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$	CH_3CN	297	8,0 ^d	7,4 ^e	–	7,4 ^e	8,0 ^d

^a Die Zuordnung wurde durch $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Korrelationstechniken abgesichert^[72].

^b $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$.

^c $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8 \text{ Hz}$.

^d $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$.

^e $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 9 \text{ Hz}$.

Auf die ^{13}C -NMR spektroskopischen Ergebnisse soll im Folgenden nur kurz eingegangen werden (Tabelle 30). Der elektronische Einfluss des Iod-Substituenten beim Ersatz einer C_6F_5 -Gruppe im $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ -Kation gegen eine x- FC_6H_4 -Gruppe wirkt sich auf die verbliebene C_6F_5 -Gruppe nur minimal aus.

Tabelle 30: Vergleich der ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4) bei 24 °C in CH_3CN .

Chemische Verschiebung (δ) [ppm]												
¹³ C-NMR												
Verbindung	Löse- mittel	T [K]	C ₆ F ₅				x-FC ₆ H ₄					
			C ¹	C ^{2,6}	C ^{3,5}	C ⁴	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
[(C ₆ F ₅) ₂ O][BF ₄]	CH ₃ CN	297	107,5	147,6	139,6 ^a	147,4	–	–	–	–	–	–
[2-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)O][BF ₄]	CH ₃ CN	297	106,4	147,2 ^b	138,8 ^c	146,9 ^d	121,1	159,3 ^e	118,8	128,7 ^f	129,4 ^g	138,8 ^h
[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)O][BF ₄]	CH ₃ NO ₂	297	107,2 ⁱ	148,1	139,3 ^j	148,2	134,7	116,4 ^k	164,6 ^l	123,7 ^m	134,4 ⁿ	125,1 ^o
[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)O][BF ₄]	CH ₃ CN	297	107,3 ^p	147,9 ^q	139,3 ^r	147,5 ^s	130,1	132,5 ^t	120,0 ^u	167,2 ^v	120,0 ^u	132,5 ^t
[(4-FC ₆ H ₄) ₂ O][BF ₄]	CH ₃ CN	297	–	–	–	–	130,8	131,5 ^w	119,8 ^x	166,7 ^y	119,8 ^x	131,5 ^w
C ₆ F ₅ I	CH ₃ CN	297	67,7	148,1	137,9	142,1	–	–	–	–	–	–

^a $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 259 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 259 \text{ Hz}$, ^b $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 253 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 253 \text{ Hz}$, ^c $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258 \text{ Hz}$, ^d $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253 \text{ Hz}$, ^e $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 251 \text{ Hz}$, ^f $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 171 \text{ Hz}$, ^g $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173 \text{ Hz}$, ^h $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258 \text{ Hz}$, ⁱ $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 23 \text{ Hz}$, ^j $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 259 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 259 \text{ Hz}$, ^k $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 169 \text{ Hz}$, ^l $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 257 \text{ Hz}$, ^m $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 167 \text{ Hz}$, ⁿ $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 171 \text{ Hz}$, ^o $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 172 \text{ Hz}$, ^p $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 23 \text{ Hz}$, ^q $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 257 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 257 \text{ Hz}$, ^r $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258 \text{ Hz}$, ^s $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 260 \text{ Hz}$, ^t $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 173 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 173 \text{ Hz}$, ^u $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 171 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 171 \text{ Hz}$, ^v $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 256 \text{ Hz}$, ^w $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 172 \text{ Hz}$, ^x $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 171 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 171 \text{ Hz}$, ^y $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2) = 4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 4 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 255 \text{ Hz}$.

In den Ramanspektren der Diaryliodosyl(V)tetrafluoroborate werden die intensiven Banden bei 789 cm^{-1} , 772 cm^{-1} , 765 cm^{-1} und 778 cm^{-1} der IO-Valenzschwingung in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$, $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$, $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ und $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ zugeordnet (Tabelle 31). Gegenüber der IO-Valenzschwingung in IOF_3 (878 cm^{-1})^[80] sind die Frequenzen der Diaryliodosyl(V)tetrafluoroborate zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies korreliert mit einem im Vergleich zum IOF_3 ($1,71(4) \text{ \AA}$)^[23] längeren I-O-Doppelbindungsabstand in $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($1,8033(12) \text{ \AA}$). Alle weiteren nicht aufgeführten Banden sind mit denen von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ bzw. x- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ vergleichbar.

Tabelle 31: Charakteristische IO-Valenzschwingung [cm^{-1}] in $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4 ; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4) bei 24 °C.

Raman								
[(C ₆ F ₅) ₂ IO][BF ₄]		[2-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IO][BF ₄]		[3-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IO][BF ₄]		[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)IO][BF ₄]		Zuordnung
Exp. ^a	Ber. ^b	Exp. ^a	Ber. ^b	Exp.	Ber. ^b	Exp.	Ber. ^b	
789(44)	795(3)	772(95)	828(9)	765(100)	822(7)	778(100)	817(16)	
	845(67)		832(1)		844 (6)		832(3)	ν _s (IO)

^a Das vollständige Raman-Spektrum wird im Experimentellen Teil aufgelistet.

^b B3LYP/cc-pVTZ-PP^[71].

3.6.1 *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von* *[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN*

Die wichtigsten kristallographischen Daten von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN werden in Tabelle 32 zusammengefasst. In Abbildung 28 ist die Molekülstruktur von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN dargestellt. Weitere ausgewählte Strukturparameter, wie Abstände und Winkel, sind in Tabelle 33 aufgelistet.

**Tabelle 32: Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung
von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN.**

Empirische Formel	C ₁₄ H ₇ BF ₁₀ INO
Messtemperatur	120(±2) K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 9,4493(5) Å, <i>α</i> = 90 ° <i>b</i> = 11,6928(6) Å, <i>β</i> = 95,525(1) ° <i>c</i> = 15,5490(8) Å, <i>γ</i> = 90 °
Z	4
Dichte (berechnet)	2,070 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1,981 mm ⁻¹
F(000)	1016
Kristallabmessungen	0,22 x 0,21 x 0,05 mm ³
Diffraktometer	Bruker AXS SMART APEX mit APEX II Flächenzähler
Scan Bereich (°)	2,17 ° bis 28,20 °
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	17002
Unabhängige Reflexe	4211 [<i>R</i> _(int) = 0,0233]
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch
Methode der Strukturverfeinerung	Vollmatrix-kleinste Fehlerquadrate gegen <i>F</i> ²
Reflexe / „restraints“ / Parameter	4211 / 0 / 254
R mit [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0198, <i>wR</i> ₂ = 0,0479
Restelektronendichte	0,535 und -0,413 eÅ ⁻³
Verwendete Programme ^[75]	SMART, SAINT, SADABS, SHELXTL

Für die Röntgenstrukturanalyse von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN geeignete Einkristalle, wurden nach mehreren Wochen aus einer CH₃CN-Reaktionslösung von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] und CH₃OH erhalten. [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit den Gitterkonstanten *a* = 9,4493(5) Å, *b* = 11,6928(6) Å und *c* = 15,5490(8) Å und den Winkeln *α* = 90 °, *β* = 95,525(1)° und

$\gamma = 90^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich 4 Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ -Kation, einem $[\text{BF}_4]^-$ -Anion und einem CH_3CN -Molekül. Zwischen dem Kation und dem Stickstoffatom von CH_3CN liegt ein intermolekularer $\text{I}(1)\cdots\text{N}(100)$ -Kontakt ($2,748(2) \text{ \AA}$) vor, der signifikant unter der Summe der van der Waals Radien von I-N ($3,53 \text{ \AA}$)^[92] nach Bondi liegt (Abbildung 29).

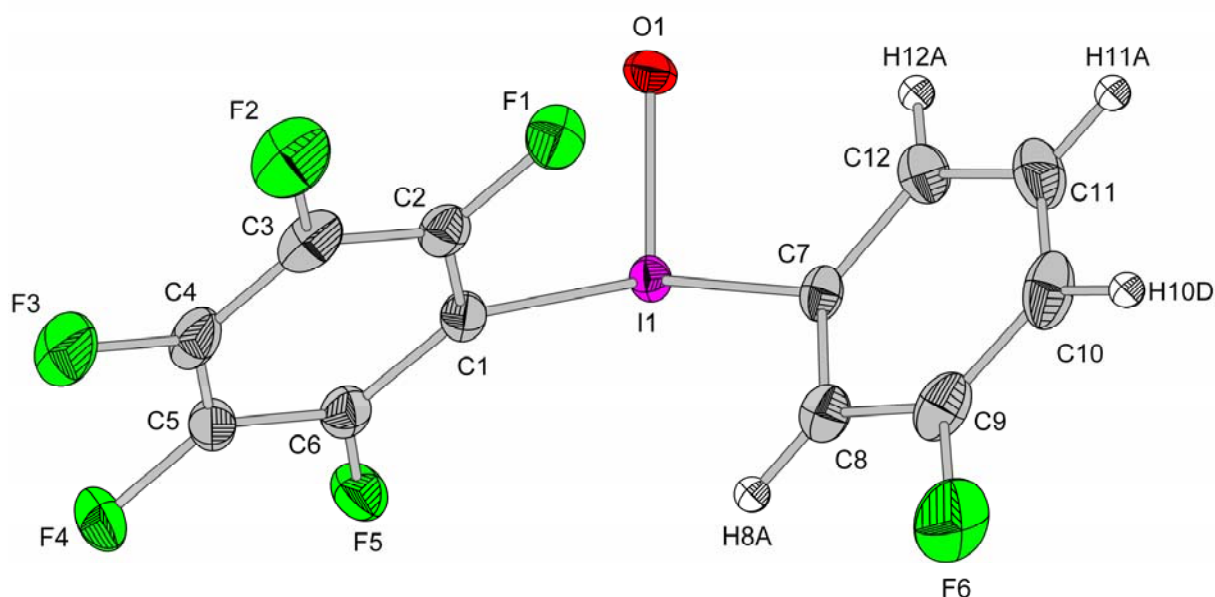


Abbildung 28: Molekülstruktur des $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ -Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Packung von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ unterscheidet sich von der der Stammverbindung $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und kann als ein Dimer von zwei $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ -Kationen unter Bildung eines I_2O_2 -Rhomboeders beschrieben werden. Jedes Iod(V)-Zentrum besitzt dabei eine verzerrt oktaedrische Umgebung (Abbildung 29), wobei die vier äquatorialen Positionen von der Monofluorphenylgruppe sowie einem kovalent gebundenem Sauerstoffatom besetzt werden. Außerdem bestehen zwei weitere intermolekulare Kontakte zwischen dem Iod(V)-Zentrum und einem Sauerstoffatom ($\text{I}(1)\cdots\text{O}'(1)$: $2,629(1) \text{ \AA}$) eines benachbarten $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ -Kations sowie zu einem Stickstoffatom eines koordinierenden CH_3CN -Moleküls ($\text{I}(1)\cdots\text{N}(100)$: $2,748(2) \text{ \AA}$). Zur Vervollständigung der oktaedrischen Umgebung werden die axialen Positionen am Iod(V)-Zentrum durch eine C_6F_5 -Gruppe sowie einen sehr kurzen intermolekularen $\text{I}(1)\cdots\text{F}(14)$ -Kontakt ($2,594(1) \text{ \AA}$) zum Fluoratom eines benachbarten $[\text{BF}_4]^-$ -Anions komplettiert.

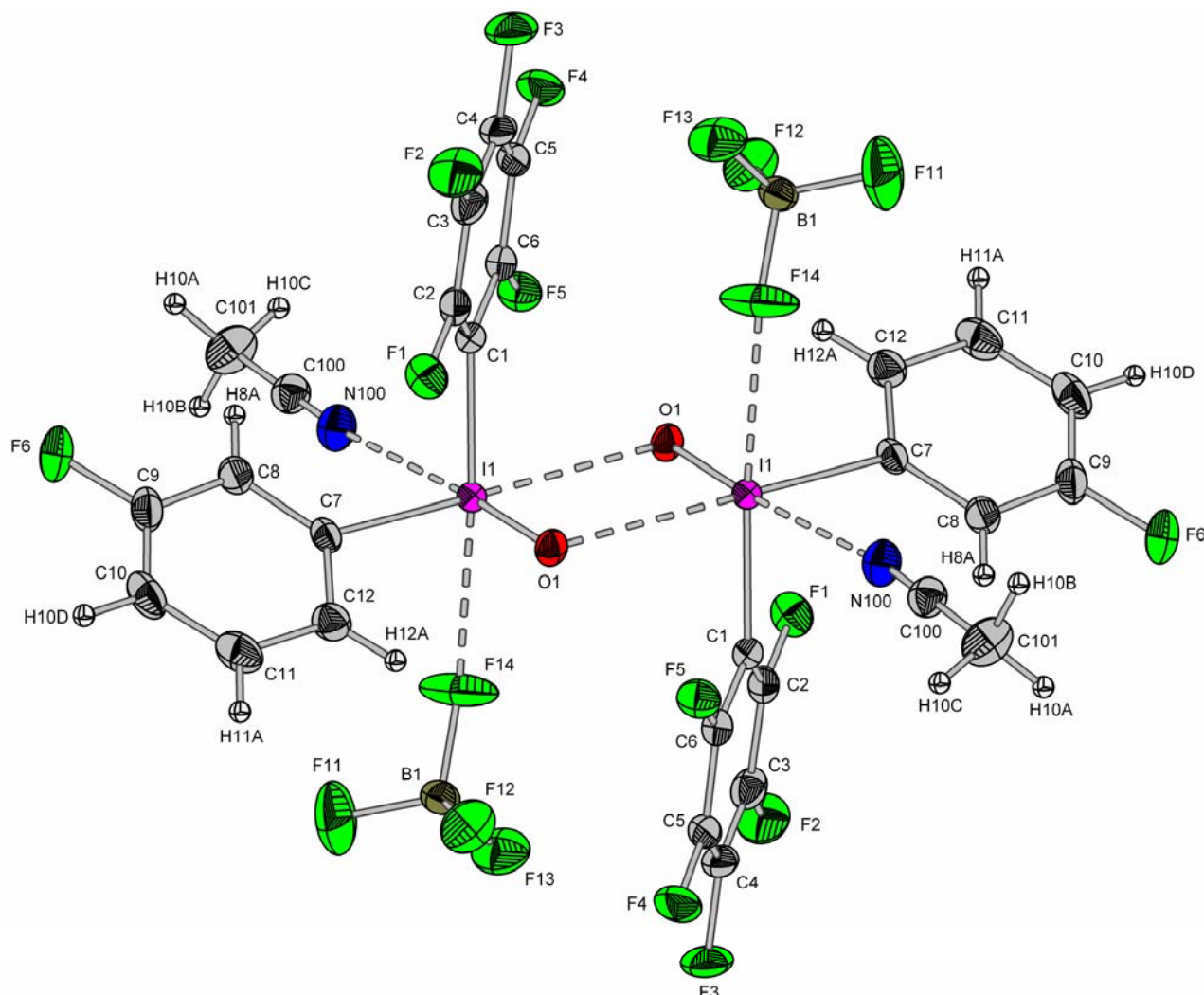


Abbildung 29: Molekülgeometrie des [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺-Kations mit weiteren intermolekularen Kontakten.

In der Molekülstruktur des [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺-Kations bilden die beiden Arylgruppen zusammen mit dem Iod(V)-Zentrum eine näherungsweise rechtwinklige Teilstruktur (C(1)-I(1)-C(7): 95,91(7) °). Während sowohl die C(1)-I(1)⋯F(14)-Bindung (174,00(6) °) als auch die O(1)-I(1)⋯N(100)-Bindung (175,35(6) °) nahezu linear erscheinen, ist die C(7)-I(1)⋯O(1)-Bindung (166,31(6) °) deutlich von 180 ° verzerrt. Mit 1,8033(12) Å liegt der I(1)-O(1) Bindungsabstand im Vergleich zu den Neutralverbindungen C₆F₅IOF₂ (1,762(1) Å)^[78] und 3-FC₆H₄IOF₂ (1,755(6) Å) gering über dem einer typischen I-O-Doppelbindung. Der I(1)-C(1)-Abstand der elektronegativeren C₆F₅-Gruppe (2,0879(17) Å) ist im Vergleich zur elektronenreichen 3-FC₆H₄-Gruppe (I(1)-C(7): 2,1241(17) Å) kleiner. Die Aufweitung des C(8)-C(7)-C(12)-Bindungswinkels am *ipso*-C-Atom im Fall der elektronenreichen

3-FC₆H₄-Gruppe (124,62(17) °) kann als ein Indikator für die partielle Übernahme positiver Ladung durch den Arylrest angesehen werden^[111].

Tabelle 33: Ausgewählte Strukturparameter von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].

	Abstand [Å]		Winkel [°]
I(1)-O(1)	1,8033(12)	C(1)-I(1)-C(7)	95,91(7)
I(1)-C(1)	2,0879(17)		
I(1)-C(7)	2,1241(17)	O(1)-I(1)-C(1)	99,40(7)
		O(1)-I(1)-C(7)	93,97(7)
C-C	1,371(3)- 1,392(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119,44(17)
C-F	1,329(2)- 1,352(2)	C(8)-C(7)-C(12)	124,62(17)
I(1)···O'(1)	2,629(1)	O(1)-I(1)···N (100)	175,35(6)
I(1)···F(14)	2,594(1)	C(1)-I(1)···F (14)	174,00(6)
I(1)···N(100)	2,748(2)	C(7)-I(1)···O (1)	166,31(6)
		C(2)-C(1)-I(1)-O(1)	43,6(2)
		C(12)-C(7)-I(1)-O(1)	30,2(1)
		C(7)-I(1)-C(1)-C(6)	138,1(2)
		C(1)-I(1)-C(7)-C(8)	49,3(2)

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Arbeitsmethoden

Die experimentellen Arbeiten wurden – soweit nicht anderweitig beschrieben – unter Argonschutzgasatmosphäre (Ar 4.8 mit folgenden Fremdgasanteilen: ≤ 10 Vol.-ppm N_2 , ≤ 4 Vol.-ppm H_2O , ≤ 3 Vol.-ppm O_2 , $\leq 0,2$ Vol.-ppm KW, $\leq 0,2$ Vol.-ppm CO_2) durchgeführt. Argon wurde über eine Trockenstrecke (Sicapent[®], $\varnothing = \sim 1,5$ cm, L = ~ 20 cm) nachgetrocknet. Hydrolyseempfindliche Feststoffe wurden in einer Glovebox (Firma Braun, mit Gasreinigung MB 100 G) unter trockener Argonatmosphäre ($H_2O \leq 1$ ppm) gehandhabt.

Die bei Arbeiten mit HF oder hydrolysierbaren Fluorverbindungen verwendeten Komponenten aus perfluorierten Kunststoffen bestanden aus FEP, einem Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer: $[-(CF_2CF_2)_n-(CF_2C(CF_3)F)_m-]_x$; (Smp. 260 °C^[112]; max. Arbeitstemperatur: 200 °C^[112]), aus PTFE, Poly(tetrafluorethylen): $(-CF_2CF_2)_x$; (Smp. 327 °C^[112]; max. Arbeitstemperatur: 260 °C^[112]), oder aus PFA, einem Tetrafluorethylen(perfluoralkoxytrifluorethylen)-Blockcopolymer: $[-(CF_2CF_2)_n-(CF_2C(OR_f)F)_m-]_x$; (Smp. ca. 305 °C^[112]; max. Arbeitstemperatur: 260 °C^[112]). Als perfluorierte Reaktionsgefäße wurden FEP-Fallen in drei verschiedenen Größen ($\varnothing_a = 4,1$ mm, $\varnothing_i = 3,5$ mm (Inliner); $\varnothing_a = 9,0$ mm, $\varnothing_i = 8,0$ mm (8 mm FEP-Falle); $\varnothing_a = 25,4$ mm, $\varnothing_i = 23,0$ mm (23 mm FEP-Falle)) verwendet. Lösungen und Suspensionen wurden mittels „Überdrucktechnik“ von Falle zu Falle überführt. Dazu wurde die Ausgangs- und Zielfalle jeweils mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen über einen Teflonschlauch ($\varnothing_a = 1,5$ mm; $\varnothing_i = 0,7$ mm oder $\varnothing_a = 3,0$ mm; $\varnothing_i = 2,0$ mm) verbunden. An der zweiten Bohrung der Ausgangsfalle wurde Argonüberdruck ($\ll 500$ hPa) aufgebaut. Nach Absenken des Teflon-Transferschlauches in die Lösung/Suspension der Ausgangsfalle erfolgte der Transfer der Lösung/Suspension in die Zielfalle. Die Zielfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom an der zweiten Bohrung vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Beim Einsatz von 23 mm FEP-Fallen im Feinvakuum wurden diese durch ein außen eng anliegendes Glasrohr vor Deformation geschützt.

Zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung der Fluorpolymer-Reaktionsgefäße wurden diese vor Wägungen ca. 30 Sekunden mit einem Deionisationsgebläse (Sartorius, YIB01-0DR) behandelt.

Kältebäder unter 0 °C wurden aus Ethanol mit flüssigem Stickstoff und Trockeneis hergestellt.

Arbeiten im Vakuum erfolgten – wenn nicht anders beschrieben – an einer Glas-Vakuuminlinie bei ca. 0,03 hPa (FV = Feinvakuum).

Das Einleiten von leicht hydrolysierbaren Gasen wie z. B. BF_3 in Reaktionsansätze (FEP-Fallen mit doppelt durchbohrten Teflonstopfen) erfolgte mittels Teflonschlauch. Um Spuren von HF z. B. aus BF_3 zu entfernen, wurde der Gasstrom vorher durch eine gerührte Suspension von NaF in CH_2Cl_2 (23 mm FEP-Falle mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen) geleitet. Die Reaktionsfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom am Fallenausgang vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

4.2 *Analysen- und Charakterisierungsmethoden*

4.2.1 *Multi-NMR-Spektroskopie*

^1H -NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 300,13 MHz

Die Resonanzen wurden auf das ^1H -Signal des verwendeten Lösemittels als Sekundärstandard bezogen: CH_2Cl_2 ($\delta = 5,31 \text{ ppm}$)^[113] und CH_3CN ($\delta = 1,94 \text{ ppm}$)^[113]. $\delta(^1\text{H})$ wurde auf Tetramethylsilan ($\delta = 0 \text{ ppm}$)^[113] referenziert.

¹¹B-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 96,29 MHz

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer BF₃·OEt₂/CDCl₃-Lösung (Volumenanteil φ = 15 %) bei 24 °C (δ = 0 ppm)^[114] bezogen.

¹³C-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 75,47 MHz

Die Resonanzen wurden auf ein ¹³C-Signal der verwendeten Lösemittel als Sekundärstandard bezogen: CD₂Cl₂ (53,1 ppm)^[115] und CD₃CN (118,3 ppm)^[108]. δ(¹³C) wurde auf Tetramethylsilan in CHCl₃ (δ = 0 ppm)^[113] referenziert.

¹⁹F-NMR-Spektroskopie:

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 282,40 MHz

Als sekundärer Standard wurde C₆F₆ (δ = -162,9 ppm)^[116] bzw. C₆H₅CF₃ (δ = -63,9 ppm)^[116] intern verwendet oder es wurde mittels SR-Wert auf eine Referenzprobe (5 µL C₆F₆ in 500 µL des gleichen Lösemittels bei der jeweiligen Messtemperatur) referenziert. δ(¹⁹F) wurde auf CCl₃F (δ = 0 ppm)^[116] bezogen.

³¹P-NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 300 Messfrequenz: BF1 = 121,46 MHz

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer H₃PO₄-Lösung (85 %) bei 24 °C (δ = 0 ppm)^[117] bezogen.

NMR-Verschiebungswerte tieffrequent zum Standard sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, hep = Heptett, dez = Dezett, m = Multiplett, br = breites, nicht aufgelöstes Signal, ü = überlagertes Signal, Δv_{1/2} = Halbwertsbreite in Hz, J = Kopplungskonstante, Betrag in Hz.

Die Kopplungskonstanten wurden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Peakmaxima bestimmt. Bei komplexen symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben, bei asymmetrischen das intensitätsstärkste Maximum.

Unbekannte Nebenprodukte, die singular auftraten, wurden mit A, B, C,... bezeichnet. Die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen werden ohne Zuordnungen aufgeführt. Zuordnungsvorschläge, die plausibel, aber nicht zweifelsfrei sind, werden in Parenthese gesetzt.

Die Position der Kohlenstoffatome sowie die der daran gebundenen Fluor-Substituenten werden in Fluorphenyl-Verbindungen auf die Position des Iod(V)- bzw. Iod(III)-Substituenten bezogen. Die Kohlenstoffatome in den Positionen 2 und 6 zu Iod(V) bzw. Iod(III) werden mit C^2 und C^6 , in den Positionen 3 und 5 mit C^3 und C^5 und in der Position 4 mit C^4 bezeichnet. Die daran gebundenen Fluor-Substituenten werden dementsprechend mit F^n bezeichnet.

Bei ^{13}C -NMR-Spektren wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten – soweit möglich – aus den gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren entnommen, ansonsten aus breitbandentkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - bzw. $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektren.

4.2.2 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker RFS 100/S (Anregung: Nd-YAG Laser, 1064 nm Linie, optische Ausgangsleistung ≤ 350 mW) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und 256 Scans durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software Opus 4.0^[118]. Feststoffe wurden in abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen in der 180° -Rückstreugeometrie bei 20°C vermessen. Es wurde der Stokes-Bereich von $50 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Zur Durchführung der Fouriertransformation wurden der Blackman Harris-4-Term und ein Zero-Filling-Factor von 2 verwendet. Die Angabe der Peakmaxima erfolgt in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) mit der Bandenintensität relativ zur intensivsten Bande.

4.2.3 *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse*

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit den Flächenzähler-Einkristall-Diffraktometern Bruker SMART APEX Diffraktometer CCD und Siemens (3-Achsen-Goniometer) SMART APEX II CCD bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Einkristalle wurden – soweit nicht anderweitig beschrieben – bis zur Messung unter Argonschutzgasatmosphäre aufbewahrt. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurden die Programme SMART, SAINT, SHELXTL und SADABS benutzt^[75, 76]. Zur Visualisierung der Molekülstrukturen wurde das Programm DIAMOND^[119] angewendet.

4.2.4 *Dynamische Differenzkalorimetrie* *(Differential Scanning Calorimetry, DSC)*

Die DSC-Analyse wurde mit einem NETZSCH 204 „Phoenix®“ Messsystem durchgeführt. Das System umfasst neben der Messzelle die CC 200 Steuerung, das Mikroprozessorsystem TASC 414/3A und einen Arbeitsplatzrechner. Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgte gemäß Herstellerangaben. Die Abweichung von der Grundlinie beträgt $\pm 0,2$ mW im Bereich von -150 °C bis 700 °C. Typische Einwaagen lagen zwischen 2 und 20 mg Feststoff. Die Temperaturdifferenz der Probe im Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel und der Referenzprobe (leerer Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel) wurde mit gekoppelten Wärmekapazitätssensoren gemessen. Der Probenraum wurde durch zwei vergoldete Silberdeckel geschlossen. Als Schutz- und Spülgas wurde trockenes Stickstoffgas verwendet. Die gesamte DSC-Messzelle wurde mit einem dritten Deckel geschlossen. Die Messung erfolgte mit einem linearen Aufheizprogramm (5 oder 10 K/min)^[120]. Die Rohdaten wurden mit der NETZSCH Proteus® Software (Version 4.2.1)^[120] bearbeitet und ausgewertet.

4.2.5 DFT Berechnungen

Quantenmechanische Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03^[71] durchgeführt. Sowohl die Geometrieoptimierung als auch anschließende Berechnungen der Schwingungsfrequenzen wurden mit der DFT-Methode B3LYP und dem cc-pVTZ-PP Basissatz^[121] vorgenommen. Zur Visualisierung der Molekülschwingungen wurde das Programm GaussView^[122] genutzt.

4.3 *Eingesetzte Chemikalien: Herkunft, Reinheit, Vorbehandlung*

4.3.1 *Chemikalien aus dem Laborbestand*

Fluorwasserstoff	(aHF)	elektrolytisch nachgetrocknet (Ni-Anode)
Tris(pentafluorphenyl)arsan	(As(C ₆ F ₅) ₃)	
Hexamethyldisiloxan	(((CH ₃) ₃ Si) ₂ O)	
Kalium-4-fluorphenyltrifluorborat	(K[4-FC ₆ H ₄ BF ₃])	
Tris(pentafluorphenyl)phosphan	(P(C ₆ F ₅) ₃)	

4.3.2 *Chemikalien aus kommerziellen Quellen*

Acetonitril-d ₃	(CD ₃ CN)	Deutero GmbH, 99,5 Atom % D
Argon	(Ar)	Air Liquide, Ar 4.8: Wassergehalt ≤ 4 Vol. ppm
Benzotrifluorid	(C ₆ H ₅ CF ₃)	Fluorochem Ltd.
Bismuttrichlorid	(BiCl ₃)	Aldrich Chemie, 98+ %
Bortrifluorid	(BF ₃)	Messer Griesheim, > 96,5 %
Brompentafluorbenzen	(C ₆ F ₅ Br)	Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, 99 %
<i>n</i> -Butyllithium	(C ₄ H ₉ Li)	Aldrich, 2,5 M in <i>n</i> -Hexan
Caesiumfluorid	(CsF)	ABCR, sprühgetrocknet
Chlortrimethylsilan	(CH ₃) ₃ SiCl	Janssen Chimica B.V., 98 %
Diantimontrioxid	(Sb ₂ O ₃)	Mines de la Lucette
Dichlormethan-d ₂	(CD ₂ Cl ₂)	Deutero GmbH, 99,5 Atom % D
Diphosphorpentoxid	(P ₄ O ₁₀)	Aldrich, 97 %
Fluor	(F ₂)	Solvay Fluor und Derivate GmbH
2-Fluoriodbenzen	(2-FC ₆ H ₄ I)	ABCR, 99 %
3-Fluoriodbenzen	(3-FC ₆ H ₄ I)	ABCR, 99 %

4-Fluoriodbenzen	(4-FC ₆ H ₄ I)	ABCR, 99 %
Flusssäure	(HF _(aq))	Riedel-de Häen, 48 %, <i>p. a.</i>
Hexafluorbenzen	(C ₆ F ₆)	Bristol Organics Ltd.
Kaliumhydrogendifluorid	(K[HF ₂])	Riedel-de Häen, rein
Kaliumiodid	(KI)	Fluka, <i>p.a.</i>
Kaliumpermanganat	(KMnO ₄)	Merck, <i>p.a.</i>
Magnesium	(Mg)	Riedel-de Häen, Späne nach Grignard
Magnesiumsulfat	(MgSO ₄)	Riedel-de Häen, reinst, getrocknet
Molekularsieb (3 Å)		Merck, in Perlform (~ 2 mm)
Natriumhydrogencarbonat	(NaHCO ₃)	Riedel-de Häen, <i>p. a.</i>
Pentafluoriodbenzen	(C ₆ F ₅ I)	Bristol Organics Ltd.
Iod	(I ₂)	Merck, doppelt sublimiert, <i>p.a.</i>
Peressigsäure	(CH ₃ C(O)OOH)	Fluka, 40 %, in Essigsäure
Pyridin	(C ₅ H ₅ N)	Fluka, ≥ 99 %
Salzsäure	(HCl)	KMF, mind. 32 %, zur Analyse
Schwefelsäure	(H ₂ SO ₄)	Fluka, 95 - 97 %
Sicapent [®]	(P ₄ O ₁₀ auf inertem Trägermaterial mit Indikator)	Merck
Tetra- <i>n</i> -butylammonium-tetrafluoroborat	([NBu ₄][BF ₄])	Fluka
Thionylchlorid	(SOCl ₂)	Fluka, vor Einsatz destilliert
Trimethoxyboran	(B(OCH ₃))	Merck Schuchardt, > 99 %, vor Einsatz über Natrium destilliert

Molekularsieb (3 Å)

Molekularsieb (3 Å) wurde dreimal mit siedendem Wasser gewaschen, dekantiert und einen Tag bei 80 °C vorgetrocknet. Anschließend wurde das Molekularsieb im dynamischen Vakuum (FV) langsam (~ 50 °C/h) auf 340 °C erhitzt und weitere 4 h bei 340 °C getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte unter Argonschutzgasatmosphäre in einer Glasfalle.

4.3.3 **Verwendete Lösemittel**^[123]

Acetonitril (CH₃CN)

Acetonitril wurde eine Stunde mit Kaliumpermanganat (5 g/L CH₃CN) unter Rückfluss gekocht, abdestilliert, dreimal über P₄O₁₀ destilliert und schließlich über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

Dichlormethan (CH₂Cl₂)

Dichlormethan wurde jeweils dreimal mit konzentrierter Schwefelsäure, 5 %iger NaHCO₃-Lösung und abschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Vortrocknung mit MgSO₄ wurde es über P₄O₁₀ destilliert und über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

Diethylether ((C₂H₅)₂O), *n*-Hexan (C₆H₁₄) und Toluol (C₆H₅CH₃)

Diethylether, *n*-Hexan und Toluol wurden über Natrium unter Argon gelagert.

Methanol (CH₃OH), Ethanol (C₂H₅OH) und Trifluorethanol (CF₃CH₂OH)

Methanol, Ethanol und Trifluorethanol wurden destilliert und über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

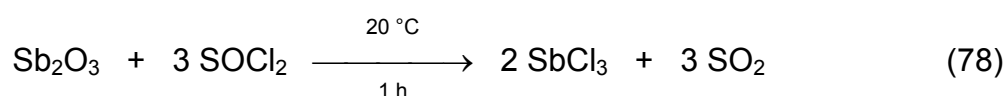
Chloroform (CHCl₃)

Chloroform wurde destilliert und über Molekularsieb (3 Å) unter Argon aufbewahrt.

4.3.4 *Synthese von Ausgangsverbindungen*

4.3.4.1 *Synthese von Antimontrichlorid*

Die Synthese von Antimontrichlorid erfolgte nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren (Gl. 78)^[124].



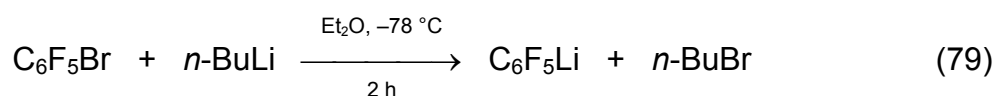
Bei Raumtemperatur wurde SOCl_2 (18,3 g, 154 mmol) langsam zu Sb_2O_3 (7,60 g, 26,0 mmol) getropft. Die Suspension wurde 1 h gerührt, gekühlt ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) und der Feststoff nach Abtrennung der Mutterlauge im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) getrocknet. Das graue Rohprodukt (10,7 g) wurde zweimal im Vakuum sublimiert ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) und ergab farbloses kristallines SbCl_3 (10,5 g, 45,9 mmol, 87 %).

SbCl_3

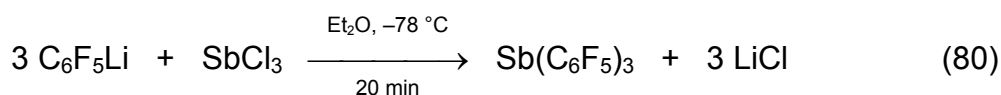
DSC (16,2 mg): T_{Onset} bei $73,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei $79,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.: $72,9 \text{ }^\circ\text{C}$ (Smp.)^[125]).

4.3.4.2 *Synthese von Tris(pentafluorphenyl)stiban*^[126]

Eine gekühlte ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (5,12 g, 20,7 mmol) und Et_2O (150 mL) wurde langsam mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2,5 M, 8 mL, 20 mmol) versetzt (Gl. 79). Die Reaktionslösung wurde 2 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnte neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ (80 %) noch nicht umgesetztes $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (17 %) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3 %) detektiert werden. Die kalte ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ -Reaktionslösung (16,6 mmol) wurde mit Hilfe der „Überdrucktechnik“ zu SbCl_3 (1,49 g, 6,53 mmol) gegeben (Gl. 80).



Die farblose Reaktionslösung wurde 20 min (bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerührt und anschließend innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurde die Lösung bis zur Trockene eingeeengt und das erhaltene Rohprodukt zweimal (bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit *n*-Hexan (20 mL und 10 mL) extrahiert. Durch langsames Kühlen der vereinigten *n*-Hexan-Phasen wurde farblores $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ausgefällt, von der Mutterlauge separiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) getrocknet (1,73 g, 2,78 mmol, 48 %).

NMR-spektroskopische Charakterisierung der „ $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ “-Reaktionslösung

^{19}F -NMR in Et_2O bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	$\delta = -106,3 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-161,2 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F); $-162,7 \text{ ppm}$ (ü, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	$\delta = -133,3 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-155,1 \text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 22 \text{ Hz}$, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-160,8 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\delta = -139,0 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-154,7 \text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz}$, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-162,7 \text{ ppm}$ (ü, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)

Molare Verhältnisse

der C_6F_5 -Verbindungen^a: $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ (80 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (17 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3 %)

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

DSC (7,0 mg): T_{Onset} bei $75,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei $78,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit.: $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Smp.)^[127]).

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ $\delta = -121,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-150,2$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 3$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-160,2$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_3CN : $\delta = -122,1$ ppm, $-150,6$ ppm, $-160,7$ ppm)^[94]

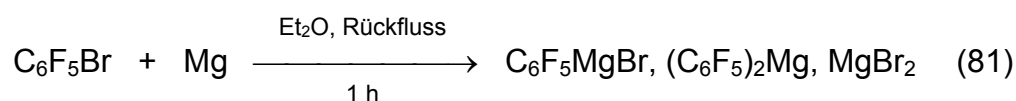
^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ $\delta = 149,3$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 235$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 235$ Hz, $\text{C}^{2,6}$); $143,7$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253$ Hz, C^4); $138,3$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 251$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 251$ Hz, $\text{C}^{3,5}$); $107,2$ ppm (tm, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 37$ Hz, C^1)

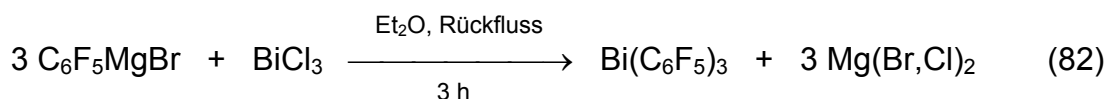
(Lit. ^{13}C -NMR: $\delta = 148,6$ ppm, $143,9$ ppm, $137,8$ ppm, $104,2$ ppm)^[94]

4.3.4.3 Synthese von *Tris(pentafluorphenyl)bismutan*^[128]

Für die Umsetzung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ nach Grignard wurden Magnesiumspäne (2,2 g, 90 mmol) mit Et_2O (55 mL) überschichtet und unter Rühren langsam mit einer Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (21,3 g, 86,2 mmol) in Et_2O (26 mL) versetzt (Gl. 81). Beim Einsetzen der Reaktion verfärbte sich die Etherlösung und Rückfluss setzte ein. Es bildete sich schließlich eine schwarze Suspension, die 1 h unter Rückfluss erhitzt wurde.



Anschließend wurde das Grignard-Reagenz vom Feststoff separiert, mit Et_2O (150 mL) verdünnt, auf 0 °C gekühlt und in einer Portion zu BiCl_3 (8,6 g, 27 mmol) gegeben (Gl. 82).



Dabei bildete sich eine braune Suspension, die noch 3 h unter Rückfluss erhitzt wurde. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff zweimal mit Et_2O (je 30 mL) extrahiert. Alle Et_2O -Phasen wurden vereinigt und zur

Fällung der Magnesium-Salze mit Pyridin (7,5 mL, 93 mmol) versetzt. Dabei bildete sich eine braune Suspension. Der Feststoff wurde mit Hilfe einer Fritte (unter Argonatmosphäre) von der Mutterlauge abgetrennt und noch dreimal mit Et₂O (je 70 mL) extrahiert. Alle Et₂O-Phasen wurden vereinigt und im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C) bis zur Trockene eingengt. Das gelbbraune Rohprodukt wurde im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 100 °C) sublimiert. Es wurde farbloses kristallines Bi(C₆F₅)₃ (13,5 g, 19,1 mmol, 70 %) erhalten.

NMR-spektroskopische Charakterisierung der „C₆F₅MgBr“-Reaktionslösung

¹⁹F-NMR in Et₂O bei 24 °C

C ₆ F ₅ MgBr	δ = -113,6 ppm (mü, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 2F); -158,7 ppm (t, ³ J(F ⁴ ,F ^{3,5}) = 19 Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 1F); -162,5 ppm (mü, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 2F)
Mg(C ₆ F ₅) ₂	δ = -113,6 ppm (mü, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 4F); -159,2 ppm (t, ³ J(F ⁴ ,F ^{3,5}) = 19 Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 2F); -162,5 ppm (mü, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 4F)

Molare Verhältnisse

der C₆F₅-Verbindungen^a: C₆F₅MgBr (67 %) : Mg(C₆F₅)₂ (33 %)

^aDie Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

(Lit. ¹⁹F-NMR für C₆F₅MgBr in Et₂O: δ = -114,5 ppm, -159,6 ppm, -163,1 ppm)^[129]

Bi(C₆F₅)₃

DSC (9,8 mg): T_{Onset} bei 96,8 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei 100,1 °C (Lit.: 97,5 °C (Smp.)^[130]; 94 - 96 °C (Smp.)^[128]).

¹⁹F-NMR in CH₂Cl₂ bei 24 °C

Bi(C ₆ F ₅) ₃	δ = -118,3 ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 6F); -150,9 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,F ^{2,6}) = 2 Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 3F); -159,5 ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 6F)
---	---

(Lit. ¹⁹F-NMR in CD₂Cl₂: δ = -118,2 ppm, -152,8 ppm, -159,4 ppm)^[88]

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

Bi(C ₆ F ₅) ₃	δ = -117,2 ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 6F); -152,3 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,F ^{3,5}) = 19 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,F ^{2,6}) = 2 Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 3F); -160,2 ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 6F)
---	---

(Lit. ¹⁹F-NMR in CH₃CN: δ = -117,3 ppm, -152,0 ppm, -160,0 ppm)^[94]

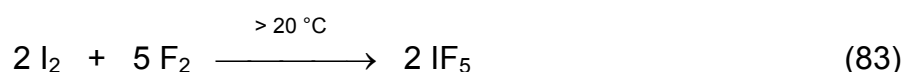
^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ $\delta = 148,8$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 235$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 235$ Hz, $\text{C}^{2,6}$);
 142,8 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253$ Hz, C^4); 139,2 ppm (dm,
 $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 251$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 251$ Hz, $\text{C}^{3,5}$); 126,7 ppm (br, C^1)

(Lit. ^{13}C -NMR: $\delta = 148,0$ ppm, 142,9 ppm, 138,8 ppm, 119,8 ppm)^[94]

4.3.4.4 Synthese von Iodpentafluorid

Die Darstellung von Iodpentafluorid erfolgte in Analogie zu Literaturverfahren^[4, 131]. Elementares Iod wurde dabei mit elementarem Fluor umgesetzt (Gl. 83).



In einem Edelstahlreaktor (Abbildung 30) wurde elementares Iod (32,4 g, 0,13 mol) in IF_5 suspendiert. Aus einem Fluorgasvorratsbehälter (0,5 - 1 bar Überdruck) wurde mittels Massenflussregler (MFC **M**ass **F**low **C**ontroller) der Firma Tylan (Modell FC-260) bei 20 °C startend elementares Fluor (0,58 mol, 1,5 L/h) eingeleitet. Fluoriert wurde in exothermer Reaktion bis zum Durchbruch von F_2 an der Schutzfalle (kontrolliert mit einem KI-Lösung getränkten Filterpapier). Abweichend zu einer Nachfluorierung kann mit gelöstem Iod verunreinigtes IF_5 auch durch Tieftemperaturkristallisation in CH_2Cl_2 gereinigt werden.

IF_5

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

IF_5 $\delta = 56,9$ ppm (qui, $^2J(\text{F}^{(\text{ax})}, \text{F}^{(\text{äq})}) = 89$ Hz, $\text{IF}_{(\text{ax})}$, 1F); 9,7 ppm
 (d, $^2J(\text{F}^{(\text{äq})}, \text{F}^{(\text{ax})}) = 89$ Hz, $\text{IF}_{(\text{äq})}$, 4F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CD_2Cl_2 : $\delta = 57,5$ ppm, 10,1 ppm)^[78]

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

IF_5 $\delta = 53,1$ ppm (qui, $^2J(\text{F}^{(\text{ax})}, \text{F}^{(\text{äq})}) = 83$ Hz, $\text{IF}_{(\text{ax})}$, 1F); 5,0 ppm
 (d, $^2J(\text{F}^{(\text{äq})}, \text{F}^{(\text{ax})}) = 83$ Hz, $\text{IF}_{(\text{äq})}$, 4F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CD_3CN : $\delta = 54,3$ ppm, 6,5 ppm)^[78]

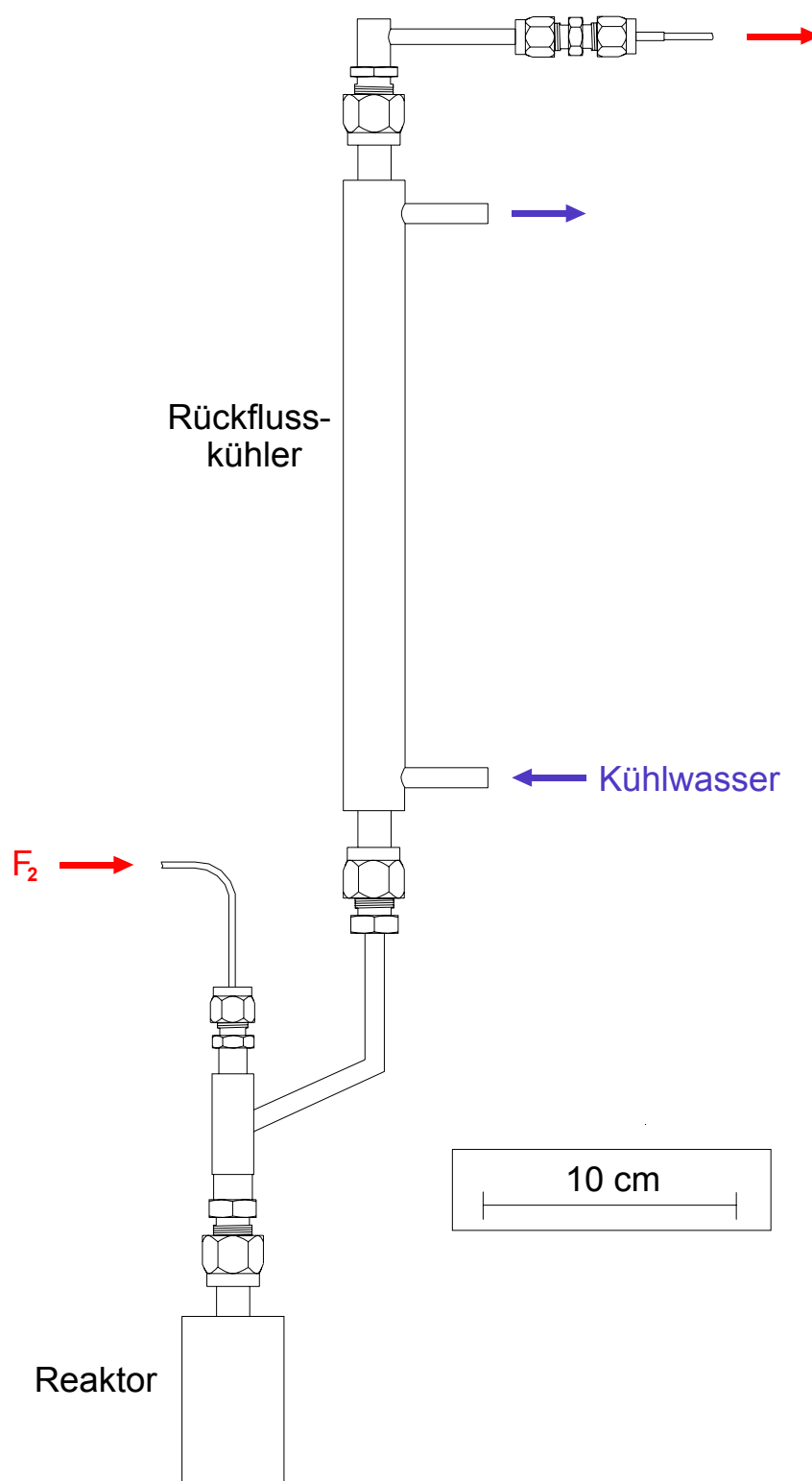


Abbildung 30: Edstahlapparatur zur Darstellung von Iodpentafluorid.

4.3.4.5 *Synthese von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid*

Zur Synthese von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid wurde eine Lösung von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (27,3 g, 38,4 mmol) in CH_3CN (60 mL) mit einer Lösung von Iodpentafluorid (27,1 g, 122 mmol) in CH_3CN (120 mL) unter starkem Rühren bei 20 °C umgesetzt (Gl. 12)^[35]. Schnell bildete sich eine beigefarbene Suspension, die 3 h bei 82 °C gerührt wurde (Ölbadtemperatur 100 °C). Der Verlauf der Reaktion wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff dreimal mit CH_3CN (je 30 mL) extrahiert. Die Mutterlaugen wurden vereinigt, im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 60 °C, 6 h) bis zur Trockene eingengt und das beigefarbene Rohprodukt anschließend in mehreren Portionen sublimiert ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 60 °C). Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid wurde als farbloser Feststoff erhalten (23,9 g, 0,06 mol, 53 %).

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$

DSC (9,1 mg): T_{Onset} bei 74,7 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei 80,8 °C (Lit.: 77 °C (Smp.)^[35]).

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ $\delta = -9,3$ ppm (t, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 25$ Hz, IF_4 , 4F); $-130,2$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-143,3$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-158,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CD_2Cl_2 : $\delta = -9,0$ ppm, $-130,1$ ppm, $-143,3$ ppm, $-158,3$ ppm)^[78]

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ $\delta = -11,5$ ppm (t, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 25$ Hz, IF_4 , 4F); $-130,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-144,7$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-158,9$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CD_3CN : $\delta = -10,9$ ppm, $-130,3$ ppm, $-144,3$ ppm, $-158,6$ ppm)^[78]

^{13}C -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ $\delta = 145,2$ ppm (dmü, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 264$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 264$ Hz, $\text{C}^{2,6}$);
 145,0 ppm (dmü, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 264$ Hz, C^4); 138,3 ppm (dm,
 $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 254$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 254$ Hz, $\text{C}^{3,5}$); 132,0 ppm (m, C^1)

(Lit. ^{13}C -NMR in CD_2Cl_2 : $\delta = 145,6$ ppm, 145,4 ppm, 138,7 ppm, 132,3 ppm)^[78]

Bestimmung der Löslichkeit von Pentafluorphenyliod(V)tetrafluorid in CH_2Cl_2

Eine gekühlte (0 °C) Suspension von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ (1,2 g, 3,2 mmol) in CH_2Cl_2 (500 μL) wurde 30 min gerührt. Die Löslichkeit bei 0 °C wurde durch Verwendung des internen Quantitätsstandards C_6F_6 (20 μL , 0,173 mmol) ^{19}F -NMR-spektroskopisch an einer Probe der Mutterlauge bestimmt. Die Löslichkeit von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ in CH_2Cl_2 wurde anschließend ausgehend von Suspensionen bei –10 °C, –20 °C, –30 °C und –40 °C analog bestimmt.

Tabelle 34: Löslichkeit von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ in CH_2Cl_2 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Temperatur [°C]	Löslichkeit von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ in CH_2Cl_2 [mmol/mL]
0	~ 2,9
–10	~ 1,8
–20	~ 1,2
–30	~ 0,8
–40	~ 0,6

4.3.4.6 *Synthese von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid*

2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)dioxid wurde nach Literaturmethoden dargestellt^[64, 65]. In einem 250 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflussskühler und Tropftrichter, wurde Monofluoriodbenzen $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (**2-FC₆H₄I**: 9,34 g, 42,1 mmol; **3-FC₆H₄I**: 10,26 g, 46,2 mmol; **4-FC₆H₄I**: 10,07 g, 45,3 mmol) vorgelegt. Dazu wurde bei 20 °C unter starkem Rühren eine 40 %ige Lösung (jeweils 32 mL, 0,25 mol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ in Essigsäure getropft. Bei allen Reaktionen bildete sich in einer exothermen Reaktion eine Emulsion, die bei 70 °C gerührt wurde (3-FC₆H₄I und 4-FC₆H₄I jeweils 15 min; 2-FC₆H₄I 90 min). Die gelben Reaktionslösungen wurden mit H₂O (jeweils 40 mL) verdünnt, wobei sich farblose Suspensionen bildeten. Die Suspensionen wurden 3 h unter Rückfluss gekocht (120 - 130 °C Ölbad). Nachdem die Reaktionssuspensionen 30 min lang bei 0 °C gekühlt worden waren, wurde der Feststoff von der Mutterlauge separiert und zweimal mit H₂O (je 5 mL) sowie zweimal mit CHCl₃ (je 5 mL) gewaschen. Der Feststoff (**2-FC₆H₄IO₂**: 0,55 g, 2,17 mmol, 10 %; **3-FC₆H₄IO₂**: 2,62 g, 10,3 mmol, 45 %; **4-FC₆H₄IO₂**: 2,51 g, 9,90 mmol, 44 %) wurde 24 h im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet.

2-FC₆H₄IO₂:

DSC (7,0 mg): T_{Onset} bei 213,7 °C (exothermer Effekt, Zersetzung, explosionsartig); T_{Maximum} bei 218,1 °C.

Raman Spektrum (20 °C):

84(38), 134(20), 160(21), 202(26), 213(29), 232(42), 288(15), 336(7), 370(8), 460(12), 533(14), 644(27), 717(78), 736(100), 793(5), 820(8), 1017(12), 1039(7), 1114(1), 1133(1), 1157(6), 1230(6), 1262(2), 1299(1), 1383(1), 1445(2), 1472(2), 1580(4), 1593(4), 3023(3), 3053(18), 3065(17), 3076(21) cm⁻¹.

3-FC₆H₄IO₂:

DSC (1,3 mg): T_{Onset} bei 241,6 °C (exothermer Effekt, Zersetzung, explosionsartig)
(Lit.: 226 - 227 °C (Smp.)^[67]; 226 °C (Smp.)^[132]; 226 °C (Smp.)^[133]).

Raman Spektrum (20 °C):

85(20), 94(25), 127(5), 164(11), 192(19), 237(43), 258(11), 287(8), 321(14), 346(3),
431(2), 491(1), 519(5), 652(19), 705(100), 754(48), 768(10), 844(3), 997(20), 1045(4),
1075(4), 1154(2), 1208(2), 1264(2), 1298(1), 1426(1), 1469(3), 1581(4), 3063(10),
3086(11) cm⁻¹.

4-FC₆H₄IO₂:

DSC (1,6 mg): T_{Onset} bei 244,7 °C (exothermer Effekt, Zersetzung, explosionsartig);
 T_{Maximum} bei 248,0 °C (Lit.: 245 °C (expl.)^[67]; 248 °C (Smp.)^[134];
262 °C (expl.)^[69]; 237 °C (Smp.)^[133]).

Raman Spektrum (20 °C):

64(9), 85(24), 106(15), 153(5), 180(7), 201(7), 233(34), 252(12), 320(11), 415(2),
575(7), 623(5), 704(100), 758(46), 805(7), 821(5), 1049(3), 1149(3), 1231(2), 1288(1),
1484(1), 1575(2), 1594(2), 3065(10), 3080(7) cm⁻¹.

4.3.4.7 *Synthese von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid*

Die Synthese von 2-, 3- und 4-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid erfolgte durch Sauerstoff-Fluor-Substitution an $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ in CH_2Cl_2 ^[14]. Eine gekühlte ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) Suspension des entsprechenden Monofluorphenyliod(V)dioxids $x\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ (2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ **(a)**: 0,32 g, 1,25 mmol; 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ **(b)**: 1,42 g, 5,60 mmol; 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ **(c)**: 1,14 g, 4,49 mmol) in CH_2Cl_2 (**(a)**: 0,7 mL; **(b)**: 2,7 mL; **(c)**: 2,2 mL) wurde langsam mit gekühlter ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) aHF (**(a)**: 0,7 mL, 32 mmol; **(b)**: 1,4 mL, 64 mmol; **(c)**: 1,1 mL, 50 mmol) versetzt. Dabei bildete sich ein Zweiphasensystem ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HF}$), wobei in der unteren CH_2Cl_2 -Phase zusätzlich farbloser Feststoff vorlag. Auch nachdem das Reaktionsgemisch 10 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ intensiv gerührt worden war, blieb die Suspension. Anschließend wurde die HF-Phase separiert und die CH_2Cl_2 Suspension im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ hPa, $20\text{ }^\circ\text{C}$) bis zur Trockene eingeeengt. Dabei wurde farbloser Feststoff (**2-FC₆H₄IF₄**: 0,32 g, 1,1 mmol, 86 %; **3-FC₆H₄IF₄**: 1,62 g, 5,44 mmol, 97 %; **4-FC₆H₄IF₄**: 1,19 g, 3,99 mmol, 89 %) erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Sublimation von 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($3\cdot 10^{-2}$ hPa) erhalten werden. Einkristalle von 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ wurden aus einer warmen ($35\text{ }^\circ\text{C}$), gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung durch Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

2-FC₆H₄IF₄

DSC (32 mg): T_{Onset} bei $127,7\text{ }^\circ\text{C}$ (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei $135,7\text{ }^\circ\text{C}$.

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei $24\text{ }^\circ\text{C}$

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = -20,1\text{ ppm}$ (d, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^2) = 19\text{ Hz}$, IF_4 , 4F); $-105,3\text{ ppm}$ (m, 2- FC_6H_4 , 1F)

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = -20,8\text{ ppm}$ (d, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^2) = 19\text{ Hz}$, IF_4 , 4F); $-104,7\text{ ppm}$ (m, 2- FC_6H_4 , 1F)

^1H -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = 8,0$ ppm (m, H^5 , 1H); 7,7 ppm (m, H^6 , 1H); 7,5 ppm (m, H^3 , 1H);
7,4 ppm (m, H^4 , 1H)

^{13}C -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = 157,6$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 263$ Hz, C^2); 144,8 ppm (m, C^1);
136,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 164$ Hz, C^6); 129,1 ppm (dm,
 $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173$ Hz, C^5); 125,2 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 166$ Hz, C^4);
118,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 170$ Hz, C^3)

Raman Spektrum (20 °C):

78(30), 138(89), 218(22), 244(23), 313(7), 473(7), 517(54), 537(14), 560(100),
640(15), 820(9), 1019(15), 1051(11), 1126(2), 1170(6), 1238(11), 1268(3), 1299(2),
1478(3), 1583(7), 3084(25), 3095(25), 3115(11), 3165(4) cm^{-1} .

3-FC₆H₄IF₄

DSC (11 mg): T_{Onset} bei 66,1 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei
71,3 °C. (Lit.: 70 - 71 °C (Smp.)^[133]).

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = -24,2$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, IF_4 , 4F); $-107,5$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , 1F)

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = -24,8$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz, IF_4 , 4F); $-107,3$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , 1F)

^1H -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ $\delta = 7,9$ ppm (mü, H^2 , 1H); 7,9 ppm (mü, H^6 , 1H); 7,7 ppm (m, H^5 ,
1H); 7,4 ppm (m, H^4 , 1H)

^{13}C -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ δ = 162,1 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 254$ Hz, C^3); 159,3 ppm (m, C^1); 131,1 ppm (dd, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 168$ Hz, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^5); 122,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 176$ Hz, C^6); 121,1 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 166$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 20$ Hz, C^4); 114,8 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172$ Hz, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 28$ Hz, C^2)

Raman Spektrum (20 °C):

85(80), 121(100), 181(11), 234(63), 246(35), 278(30), 444(7), 512(38), 523(40), 556(100), 657(25), 848(9), 1000(64), 1051(14), 1080(5), 1168(8), 1217(9), 1277(3), 1478(5), 1580(8), 3093(41) cm^{-1} .

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$

DSC (12,0 mg): T_{Onset} bei 92,6 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei 98,5 °C (Lit.: 89 - 90 °C (Smp.)^[133]).

 ^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ δ = -23,7 ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 37$ Hz, IF_4 , 4F); -102,8 ppm (m, 4- FC_6H_4 , 1F)
(Lit. ^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 : δ = -23,7 ppm, -102,9 ppm)^[66]

 ^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ δ = -24,3 ppm (m, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, IF_4 , 4F); -102,8 ppm (m, 4- FC_6H_4 , 1F)
(Lit. ^{19}F -NMR in CH_3CN : δ = -24,3 ppm, -102,8 ppm)^[66]

 ^1H -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ δ = 8,1 ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9$ Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5$ Hz, $\text{H}^{2,6}$, 2H) 7,4 ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 8$ Hz, $\text{H}^{3,5}$, 2H)

(Lit. ^1H -NMR in CH_2Cl_2 : δ = 8,3 ppm, 7,6 ppm)^[66]

^{13}C -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ δ = 165,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4)$ = 257 Hz, C^4); 154,3 ppm (m, C^1);
129,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2)$ = 173 Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6)$ = 173 Hz, $\text{C}^{2,6}$);
117,0 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3)$ = 170 Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5)$ = 170 Hz,
 $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4)$ = 24 Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2)$ = 4 Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6)$ = 4 Hz, $\text{C}^{3,5}$)

(Lit. ^{13}C -NMR in CH_2Cl_2 : δ = 165,6 ppm, 154,8 ppm, 130,2 ppm, 117,6 ppm)^[66]

Raman Spektrum (20 °C):

114(95), 147(17), 218(23), 236(63), 283(14), 311(9), 362(5), 490(15), 512(18),
523(22), 539(35), 562(100), 586(8), 621(13), 809(22), 1008(7), 1048(18), 1163(22),
1241(7), 1297(3), 1486(5), 1588(7), 1598(4), 3080(46), 3089(43) cm^{-1} .

4.3.4.8 *Synthese von 2-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid*

In einem Inliner wurde 2-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid (40 mg, 0,13 mmol) gelöst in CH_2Cl_2 (400 μL) bei Raumtemperatur mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (32 μL , 0,15 mmol) versetzt. Nach 24 h kristallisierte 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ aus der Reaktionslösung. Der Feststoff wurde von der Mutterlauge separiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 60 min) getrocknet. 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ wurde als farbloser Feststoff (29 mg, 0,10 mmol, 81 %) erhalten. Aus einer CH_2Cl_2 Lösung von 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ konnten nach 24 h für die Röntgenstrukturanalyse geeignete 2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ Einkristalle isoliert werden.

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$

DSC (5,1 mg): T_{Onset} bei 141,9 °C (endothermer Effekt); T_{Maximum} bei 149,0 °C und
 T_{Onset} bei 233,5 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei
243,2 °C.

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ δ = -15,1 ppm (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 8 Hz, IOF_2 , 2F); -107,9 ppm (m,
2- FC_6H_4 , 1F)

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = -20,2$ ppm (d, $^4J(\text{F}^{(I\text{F})}, \text{F}^2) = 5$ Hz, IOF_2 , 2F); $-105,9$ ppm (m, $2\text{-FC}_6\text{H}_4$, 1F)

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = 8,1$ ppm (m, H^5 , 1H); $7,8$ ppm (m, H^6 , 1H); $7,7$ ppm (m, H^3 , 1H); $7,5$ ppm (m, H^4 , 1H)

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = 158,8$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 252$ Hz, C^2); $140,1$ ppm (m, C^1); $137,6$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 164$ Hz, C^6); $127,5$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 169$ Hz, C^4); $125,6$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 166$ Hz, C^5); $118,7$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 168$ Hz, C^3)

Raman Spektrum (20 °C):

68(35), 94(66), 119(73), 145(42), 162(70), 223(65), 242(56), 291(21), 325(20), 341(15), 461(30), 493(100), 513(21), 536(37), 647(45), 716(14), 734(17), 824(86), 851(51), 1020(27), 1034(12), 1120(3), 1159(12), 1227(14), 1264(6), 1302(4), 1453(4), 1472(3), 1577(5), 1597(11), 3066(41), 3084(23), 3098(17), 3157(4) cm^{-1} .

4.3.4.9 *Synthese von 3-Fluorphenyliod(V)difluoridoxid*

3-Fluorphenyliod(V)tetrafluorid (102 mg, 0,344 mmol) gelöst in CH_2Cl_2 (600 μL) wurde bei Raumtemperatur mit H_2O (6 μL , 0,3 mmol) versetzt. Sofort bildete sich eine voluminöse Suspension. Nach 30 min wurde der Feststoff von der Mutterlauge separiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 30 min) getrocknet. 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ (53,6 mg, 0,194 mmol, 58 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Aus einer CH_2Cl_2 Lösung von 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ konnten nach mehrwöchiger Lagerung in FEP (Diffusion von Feuchtigkeit durch die FEP-Wand) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ Einkristalle erhalten werden.

3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$

DSC (6,0 mg): T_{Onset} bei 148,9 °C (endothermer Effekt); T_{Maximum} bei 156,9 °C und T_{Onset} bei 203,8 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 227,9 °C.

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = -24,0$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, IOF_2 , 2F); $-106,6$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , 1F)

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = -26,7$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, IOF_2 , 2F); $-107,5$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , 1F)

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ $\delta = 7,9$ ppm (mü, H^2 , 1H); $7,9$ ppm (mü, H^6 , 1H); $7,8$ ppm (m, H^5 , 1H); $7,5$ ppm (m, H^4 , 1H)

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

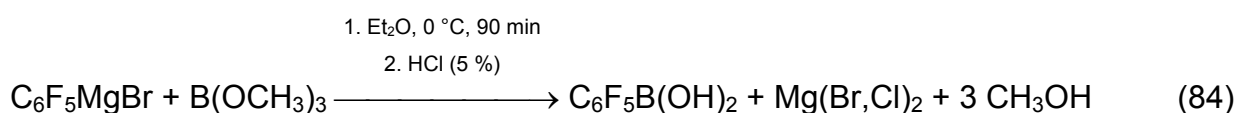
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ δ = 163,7 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253$ Hz, C^3); 154,5 ppm (m, C^1); 133,2 ppm (dd, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 169$ Hz, $^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8$ Hz, C^5); 123,7 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 173$ Hz, C^6); 122,0 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 164$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21$ Hz, C^4); 114,9 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 171$ Hz, $^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 26$ Hz, C^2)

Raman Spektrum (20 °C):

93(39), 130(19), 163(16), 191(24), 237(41), 257(30), 287(13), 321(18), 461(10), 520(10), 544(13), 652(27), 705(100), 753(42), 768(11), 815(72), 846(12), 996(30), 1048(6), 1075(4), 1161(2), 1211(2), 1470(2), 1581(6), 3087(14) cm^{-1} .

4.3.4.10 Synthese der Pentafluorphenylboronsäure^[135]

In einer Reaktion nach Grignard wurden Magnesiumspäne (13,8 g, 0,566 mol) in Et_2O (250 mL) mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (101 g, 0,408 mol) in Et_2O (150 mL) umgesetzt (siehe Gl. 81). Mit Hilfe der „Überdrucktransfertechnik“ (Teflonschlauch $\varnothing_i = 0,7$ mm) wurde eine Grignard-Lösung (0,4 mmol) unter Rühren zu einer gekühlten (0 °C) Lösung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (99,2 g, 0,956 mol) in Et_2O (250 mL) getropft (Gl. 84). Dabei bildete sich sofort eine beigefarbene Suspension, die 90 min bei 0 °C gerührt und anschließend in 5 %iger Salzsäure (1 L) hydrolysiert wurde. Die wässrige Phase wurde separiert, dreimal mit Et_2O (je 250 mL) extrahiert. Die Et_2O -Phasen wurden vereinigt und 15 min über MgSO_4 (50 g) getrocknet.



Anschließend wurde die Suspension filtriert und die Etherlösung im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C) bis zur Trockene eingengt. Das braune Rohprodukt wurde aus siedendem (111 °C) Toluol (350 mL) umkristallisiert. Die farblose Pentafluorphenylboronsäure (55,6 g, 0,180 mol, 64 %) wurde im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet.

C₆F₅B(OH)₂

DSC (4,0 mg): T_{Onset} bei 94,5 °C (endothermer Effekt, Dehydratisierung); T_{Maximum} bei 122,9 °C und T_{Onset} bei 270,5 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt von (C₆F₅BO)₃); T_{Maximum} bei 285,3 °C (Lit.: 80 - 90 °C (Dehydratisierung); 284 °C (Smp. von (C₆F₅BO)₃))^[135].

¹⁹F-NMR in CD₃CN bei 24 °C

C₆F₅B(OH)₂ δ = -132,1 ppm (m, *o*-C₆F₅, 2F); -153,2 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 3 Hz, *p*-C₆F₅, 1F); -162,7 ppm (m, *m*-C₆F₅, 2F)

(Lit. ¹⁹F-NMR in (CD₃)₂CO: δ = -132,6 ppm, -154,7 ppm, -163,5 ppm)^[135]

¹H-NMR in CD₃CN bei 24 °C

C₆F₅B(OH)₂ δ = 6,8 ppm (br, Δν_{1/2} = 177 Hz)

(Lit. ¹H-NMR in (CD₃)₂CO: δ = 8,2 ppm)^[135]

¹¹B-NMR in CD₃CN bei 24 °C

C₆F₅B(OH)₂ δ = 26,6 ppm (s, Δν_{1/2} = 83 Hz)

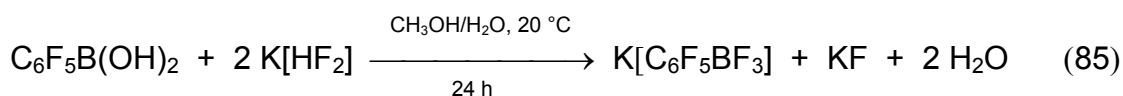
(Lit. ¹¹B-NMR in (CD₃)₂CO: δ = 26,9 ppm)^[135]

¹³C-NMR in CD₃CN bei 24 °C

C₆F₅B(OH)₂ δ = 148,5 ppm (dm, ¹J(C²,F²) = 243 Hz, ¹J(C⁶,F⁶) = 243 Hz, C^{2,6}); 142,8 ppm (dt, ¹J(C⁴,F⁴) = 251 Hz, ²J(C⁴,F^{3,5}) = 14 Hz, ³J(C⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, C⁴), 138,1 ppm (dm, ¹J(C³,F³) = 251 Hz, ¹J(C⁵,F⁵) = 251 Hz, C^{3,5}); 108,3 ppm (m, C¹)

(Lit. ¹³C-NMR in (CD₃)₂CO: δ = 148,5 ppm, 142,5 ppm, 138,1 ppm, 110,5 ppm)^[135]

4.3.4.11 *Synthese von Kaliumpentafluorphenyltrifluoroborat*^[85]



Pentafluorphenylboronsäure (6,0 g, 28 mmol) wurde in CH₃OH (30 mL) und HF_(aq) (1 mL, 48 %, 28 mmol) gelöst, bevor unter Rühren eine Lösung aus K[HF₂] (7,0 g, 90 mmol) in Wasser (30 mL) zugegeben wurde (Gl. 85). Sofort bildete sich eine beigefarbene Suspension, die 24 h bei 20 °C gerührt wurde. Der Feststoff wurde von der Mutterlauge separiert, zweimal mit H₂O (je 10 mL) gewaschen und 3 d an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus siedendem (82 °C) Acetonitril (100 mL) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet (3·10⁻² hPa, 20 °C, 5 h). Der farblose Feststoff (6,04 g, 22,1 mmol, 78 %) wurde mittels DSC und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

K[C₆F₅BF₃]

DSC (5,5mg): T_{Onset} bei 324,8 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 325,7 °C. (Lit.: 324 °C (Smp.)^[136]).

¹⁹F-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C

[C₆F₅BF₃]⁻ δ = -134,1 ppm (m, BF₃, 3F); -134,7 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -161,0 ppm (t, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, p-C₆F₅, 1F); -165,6 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

(Lit. ¹⁹F-NMR in (CD₃)₂CO: δ = -133,6, -133,9 ppm, -161,4 ppm, -165,7 ppm)^[85]

¹³C-NMR in (CD₃)₂CO bei 24 °C

[C₆F₅BF₃]⁻ δ = 147,7 ppm (dm, ¹J(C²,F²) = 238 Hz, ¹J(C⁶,F⁶) = 238 Hz, C^{2,6}); 138,7 ppm (dt, ¹J(C⁴,F⁴) = 245 Hz, ²J(C⁴,F^{3,5}) = 14 Hz, ³J(C⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, C⁴); 136,2 ppm (dm, ¹J(C³,F³) = 247 Hz, ¹J(C⁵,F⁵) = 247 Hz, C^{3,5}); 117,8 ppm (br, Δν_{1/2} = 226 Hz, C¹)

(Lit. ¹³C-NMR in CD₃OD: δ = 149,7 ppm, 140,7 ppm, 138,1 ppm, 118,4 ppm)^[85]

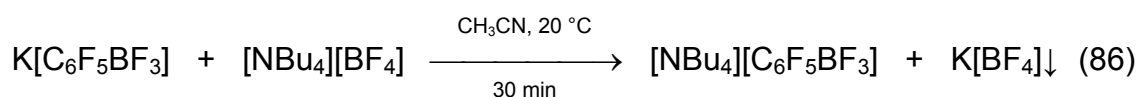
^{11}B -NMR in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ bei 24 °C

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ $\delta = 1,5$ (q, $^1J(\text{B},\text{F}) = 43$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 1,8$ ppm)^[85]

4.3.4.12 *Synthese von Tetra-*n*-butylammonium-pentafluorphenyltrifluoroborat*

Die Synthese von Tetra-*n*-butylammoniumpentafluorphenyltrifluoroborat erfolgte in einer Metathesereaktion (Gl. 86).



In einer 23 mm FEP-Falle wurde eine Suspension von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (3,10 g, 11,3 mmol) in CH_3CN (10 mL) mit einer Lösung von $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ (3,71 g, 11,3 mmol) in CH_3CN (5 mL) versetzt. Die farblose Suspension wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die Mutterlauge wurde vom Feststoff separiert und im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C) bis zur Trockene eingengt. Der dabei erhaltene Feststoff wurde zweimal mit CH_2Cl_2 (4 mL und 1 mL) extrahiert und die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C) bis zur Trockene eingengt. $[\text{NBu}_4][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (4,12 g, 8,63 mmol, 76 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

$[\text{NBu}_4][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$

DSC (12,7 mg): T_{Onset} bei 66,4 °C (endothermer Effekt, Schmelzpunkt); T_{Maximum} bei 73,9 °C. (Lit.: 61 °C (Smp.))^[59].

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ $\delta = -134,6$ ppm (qt, $^1J(\text{F}^{(\text{BF})},\text{B}) = 43$ Hz, $^4J(\text{F}^{(\text{BF})},\text{F}^{2,6}) = 12$ Hz, BF_3 , 3F); $-135,8$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-162,0$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4,\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-166,5$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta = -134,6$ ppm, $-135,8$ ppm, $-162,0$ ppm, $-166,4$ ppm)^[59]

^{11}B -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ $\delta = 1,7$ (q, $^1J(\text{B},\text{F}) = 44$ Hz)

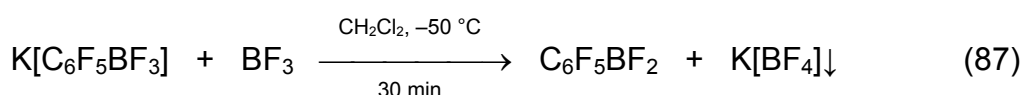
^1H -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ $\delta = 3,1$ ppm (m, H^1 , 8H); 1,6 ppm (m, H^2 , 8H); 1,4 ppm (m, H^3 , 8H);
1,0 ppm (t, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3) = 7$ Hz, H^4 , 12H)

(Lit. ^1H -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta = 3,1$ ppm, 1,5 ppm (H^2 und H^3), 1,0 ppm)^[59].

4.3.4.13 Synthese von Pentafluorphenyldifluorboran

Pentafluorphenyldifluorboran wurde nach Literaturmethode dargestellt (Gl. 87)^[85].



Unter starkem Rühren wurde mit der in Abbildung 31 dargestellten VA-Apparatur zur Handhabung von Gasen innerhalb von 30 min (HF freies) BF_3 (24,5 mmol) in eine gekühlte (-50°C) Suspension aus $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (1,88 g, 6,86 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) eingeleitet. Am Ende resultierte eine beigefarbene Suspension. Die Stoffmenge (n) an eingesetztem BF_3 wurde näherungsweise mit der idealen Gasgleichung bei 293 K (T) und vorgegebenem Volumen (V) anhand von Δp bestimmt.

$$n = \frac{\Delta p \cdot V}{R \cdot T}$$

Δp	=	Druckabbau [bar] durch entnommenes BF_3
V	=	Gasvorratsgefäß [100,53 mL]
R	=	Allg. Gaskonstante [0,083 bar · mL/mmol · K]
T	=	Gastemperatur [K]

Anschließend wurde die Reaktionssuspension auf 20°C erwärmt und 1 h lang gerührt. Um überschüssiges gelöstes BF_3 aus der Reaktionssuspension zu entfernen, wurde die Suspension auf -80°C gekühlt und zweimal im statischen Vakuum (je 3 min) sowie einmal im dynamischen Vakuum (15 min) entgast. Die Suspension wurde kalt

(−78 °C) zentrifugiert, die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff einmal mit wenig CH₂Cl₂ (2 mL) extrahiert. Die CH₂Cl₂-Phasen wurden vereinigt. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde eine definierte Teilmenge der C₆F₅BF₂-Lösung mit dem internen Quantitätsstandard C₆H₅CF₃ (4 µL, 0,033 mmol) versetzt und der Gehalt durch Integralvergleich ¹⁹F-NMR-spektroskopisch bestimmt. Gesamtgehalt: 11,2 g, 5,31 mmol, 77 %.

C₆F₅BF₂

¹⁹F-NMR in CH₂Cl₂ bei 24 °C

C₆F₅BF₂ δ = −74,4 ppm (br, Δv_{1/2} = 14 Hz, BF₂, 2F); −129,1 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); −144,0 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 7 Hz, p-C₆F₅, 1F); −161,4 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

(Lit. ¹⁹F-NMR in CH₂Cl₂: δ = −74,4 ppm, −129,0 ppm, −143,8 ppm, −161,3 ppm)^[85]

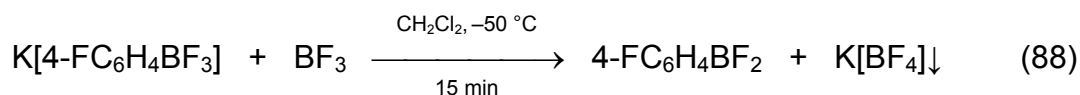
¹¹B-NMR in CH₂Cl₂ bei 24 °C

C₆F₅BF₂ δ = 21,8 (br, Δv_{1/2} = 83 Hz)

(Lit. ¹¹B-NMR in Cl₂CH₂: δ = 22,8 ppm)^[85]

4.3.4.14 *Synthese von 4-Fluorphenyldifluorboran*

Die Darstellung von 4-FC₆H₄BF₂ erfolgte analog der Darstellung von C₆F₅BF₂ (Gl. 88)^[85].



In einer 23 mm FEP-Falle wurde unter starkem Rühren in eine gekühlte (−50 °C) Suspension aus K[4-FC₆H₄BF₃] (0,30 g, 1,5 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) innerhalb von 15 min (HF freies) BF₃ (12,2 mmol) eingeleitet. Schnell bildete sich eine braune Suspension, die anschließend 1 h bei 20 °C gerührt wurde. Um überschüssiges gelöstes BF₃ aus der Reaktionssuspension zu entfernen, wurde die Suspension auf −80 °C gekühlt und zweimal im statischen Vakuum (je 3 min) sowie einmal im dynamischen Vakuum (5 min) entgast. Die Mutterlauge wurde vom Feststoff separiert

und der Feststoff zweimal mit CH_2Cl_2 (je 500 μL) extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phasen wurden vereinigt und zur Bestimmung der Ausbeute ein definierter Teil der 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ -Lösung mit dem internen Quantitätsstandard $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (4 μL , 0,033 mmol) versetzt. Die Ausbeute wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt. Gesamtausbeute, 4,2 g, 0,80 mmol, 54 %.

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ $\delta = -92,7$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 204$ Hz, BF_2 , 2F); $-104,0$ ppm (m, 4- FC_6H_4 , 1F)

(Lit. ^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta = -92,7$ ppm, $-104,0$)^[85]

^{11}B -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

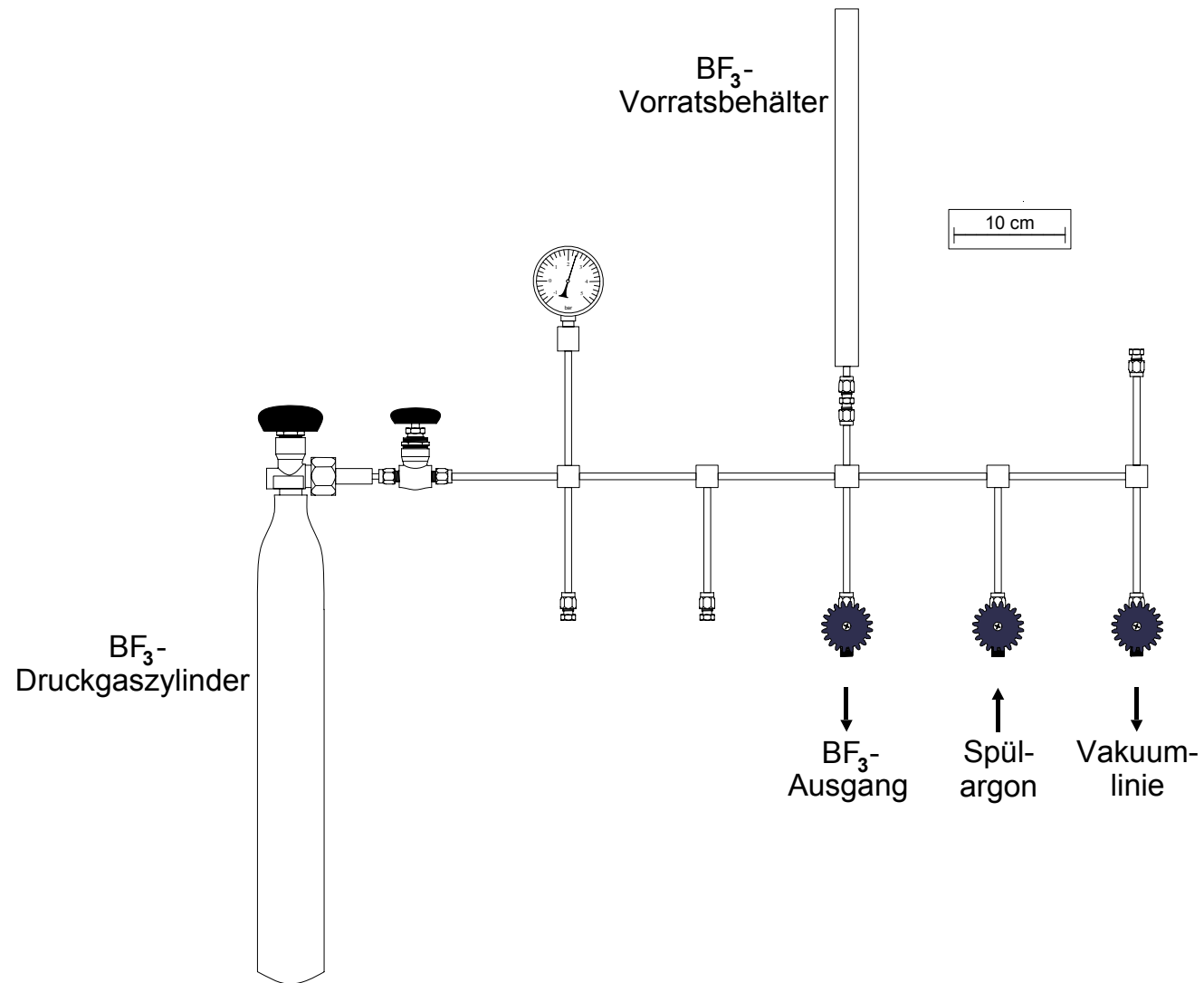
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ $\delta = 23,6$ (t, $^1J(\text{B},\text{F}) = 55$ Hz)

(Lit. ^{11}B -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta = 24,7$ ppm)^[85]

^1H -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ $\delta = 7,9$ ppm (dd, $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5,\text{H}^6) = 9$ Hz, $^4J(\text{H}^{2,6},\text{F}^4) = 6$ Hz, $\text{H}^{2,6}$, 2H); $7,2$ ppm (dd, $^3J(\text{H}^2,\text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5,\text{H}^6) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^{3,5},\text{F}^4) = 9$ Hz, 2H)

(Lit. ^1H -NMR in CH_2Cl_2 : $\delta = 7,9$ ppm, $7,2$ ppm)^[85]

Abbildung 31: VA-Apparatur zur Handhabung von BF_3 .

4.4 ***Bis(pentafluorophenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften***

4.4.1 ***Synthese von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$***

Eine gekühlte ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $C_6F_5BF_2$ (1,9 mmol) in CH_2Cl_2 (2,9 mL) wurde unter Rühren in 3 Portionen zu einer gekühlten ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $C_6F_5IF_4$ (73 mg, 2,0 mmol) in CH_2Cl_2 (1,2 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 24 h auf $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Schnell bildete sich dabei kristallines $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]\cdot CH_2Cl_2$. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Suspension weitere 46 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff sechsmal mit CH_2Cl_2 (je 500 μL) gewaschen. Die CH_2Cl_2 -Phasen wurden vereinigt, mit dem internen Quantitätsstandard $C_6H_5CF_3$ versetzt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff (0,75 g; $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]\cdot CH_2Cl_2$: 0,71 g, 1,16 mmol, 61 %; $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$: 0,03 g, 0,05 mmol, 3 %; $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$: 0,008 g, 0,013 mmol, 1 %) wurde im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ hPa, $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min) getrocknet. Der Gehalt an co-kristallisiertem CH_2Cl_2 im Feststoff wurde NMR-spektroskopisch durch Verwendung des internen Quantitätsstandards $C_6H_5CF_3$ zu 0,4 bestimmt.

Mutterlauge

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$

$C_6F_5IF_4$	$\delta = -9,4\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 112\text{ Hz}$, IF_4 , 4F); $-130,4\text{ ppm}$ (m, o- C_6F_5 , 2F); $-143,6\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-158,6\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)
$C_6F_5BF_2$	$\delta = -129,6\text{ ppm}$ (m, o- C_6F_5 , 2F); $-144,5\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-161,8\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)
C_6F_5H	$\delta = -139,9\text{ ppm}$ (m, o- C_6F_5 , 2F); $-155,3\text{ ppm}$ (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-163,6\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ $\delta = -141,8$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-157,1$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 22$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-162,4$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

Stoffmenge: $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ (0,35 mmol), $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (0,06 mmol), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0,05 mmol), $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ (0,01 mmol)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = -58,2$ ppm (quit, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, $^6J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^4) = 2$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,4$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 49$ Hz, *o*- C_6F_5 , 4F); $-136,3$ ppm (ttt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10$ Hz, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(\text{IF})}) = 2$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-153,7$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,2$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,1$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ $\delta = -129,6$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-139,6$ ppm (m, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,0$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -147,7$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (95 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (4 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (1 %)

Molares Verhältnis Kationen^b : $[\text{BF}_4]^- = 100 : 99$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = 148,8$ ppm (dtt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 266$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 13$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^{2,6}) = 5$ Hz, C^4), $146,9$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 262$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 262$ Hz, $\text{C}^{2,6}$); $140,0$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258$ Hz, $\text{C}^{3,5}$); $112,8$ ppm (ttt, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 20$ Hz, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{(\text{IF})}) = 13$ Hz, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 6$ Hz, C^1)

CH_2Cl_2 $\delta = 55,2$ ppm (t, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 180$ Hz)

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,3$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz)

Raman Spektrum (20 °C):

83(44), 135(46), 164(20), 189(37), 259(10), 293(13), 349(10), 380(31), 393(21), 440(43), 491(54), 529(3), 557(100), 587(47), 616(9), 708(18), 768(17), 801(6), 1100(3), 1164(5), 1412(7), 1514(4), 1634(16), 3007(9) cm⁻¹.

4.4.1.1 Untersuchung der Reaktivität von C₆F₅IF₄ mit C₆F₅BF₂ bei –40 °C

Zu einer gekühlten (–40 °C) Lösung von C₆F₅BF₂ (1,38 mmol) wurde eine gekühlte (–40 °C) Lösung von C₆F₅IF₄ (0,33 g, 0,90 mmol) in CH₂Cl₂ (1,5 mL) gegeben. Die kalte Lösung wurde geschüttelt und färbte sich dabei gelb. Ein Fünftel der Lösung wurde 5 Wochen im Kryostaten bei –40 °C gelagert und anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR in CH₂Cl₂ nach 5 Wochen bei –40 °C

C₆F₅IF₄ δ = –11,0 ppm (br, IF₄, 4F); –129,8 ppm (br, o-C₆F₅, 2F);
–143,3 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 21 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 10 Hz, p-C₆F₅,
1F); –157,3 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

C₆F₅BF₂ δ = –74,9 ppm (br, Δν_{1/2} = 127 Hz, BF₂, 2F); –128,7 ppm (m,
o-C₆F₅, 2F); –143,0 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 7 Hz,
p-C₆F₅, 1F); –160,5 ppm (m, m-C₆F₅, 2 F)

Molare Verhältnisse der

C₆F₅-Verbindungen^a: C₆F₅IF₄ (29 %) : C₆F₅BF₂ (71 %)

^aDie Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

4.4.1.2 Versuche zur Abtrennung des Nebenproduktes [(C₆F₅)₂I][BF₄]

Zur Entfernung kleiner Mengen (4 %) an [(C₆F₅)₂I][BF₄] aus dem ausgefallenen Reaktionsprodukt wurde dieses (0,75 mg; [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂: 0,72 g, 1,16 mmol; [(C₆F₅)₂I][BF₄]: 0,03g, 0,05 mmol) bei 20 °C in CH₂Cl₂ (1 mL) suspendiert und mit [NBu₄][C₆F₅BF₃] (0,30 g, 0,63 mmol), gelöst in CH₂Cl₂ (1 mL), versetzt. Die Suspension wurde 90 min gerührt und anschließend die Mutterlauge vom Feststoff

separiert. Der farblose Feststoff (0,51g; $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$: 0,50 g, 0,85 mmol, 73 %; $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$: 0,01g, 0,02 mmol, 2 %) wurde im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 30 min) getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

Mutterlauge

^{19}F -NMR in CH_2Cl_2 bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -54,8$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 15$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,4$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 74$ Hz, $o-C_6F_5$, 4F); $-136,3$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, $p-C_6F_5$, 2F); $-154,1$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 4F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -119,5$ ppm (m, $o-C_6F_5$, 4F); $-140,6$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7$ Hz, $p-C_6F_5$, 2F); $-155,5$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 4F)
$[C_6F_5BF_3]^-$	$\delta = -129,6$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 174$ Hz, BF_3 , 3F); $-135,8$ ppm (m, $o-C_6F_5$, 2F); $-160,6$ ppm (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $p-C_6F_5$, 1F); $-165,7$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 2F)
C_6F_5H	$\delta = -138,9$ ppm (m, $o-C_6F_5$, 2F); $-154,3$ ppm (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $p-C_6F_5$, 1F); $-162,6$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 2F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -147,5$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (17 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (11 %) : $[C_6F_5BF_3]^-$ (71 %) : C_6F_5H (1 %) : $[BF_4]^-$ (28 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^-$: $[C_6F_5BF_3]^-$ = 100 : 100 : 253

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

$[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -58,1$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,3$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 64$ Hz, $o-C_6F_5$, 4F); $-136,3$ ppm (ttt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, $^6J(F^4, F^{(IF)}) = 2$ Hz, $p-C_6F_5$, 2F); $-153,7$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 4F)
$[(C_6F_5)_2IO]^+$	$\delta = -129,6$ ppm (m, $o-C_6F_5$, 4F); $-139,5$ ppm (m, $p-C_6F_5$, 2F); $-155,0$ ppm (m, $m-C_6F_5$, 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,3$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4-^{11}\text{BF}_4) = 0,050$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+ (97 \%) : [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+ (3 \%)$

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 96$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.2 NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an CH_2Cl_2 in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot n \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Zur Bestimmung des Anteils an co-kristallisiertem CH_2Cl_2 im kristallinen Feststoff wurde ein Salzgemisch mit der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (83 mol-%) und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ (17 mol-%) in CH_3CN (400 μL) gelöst und durch Verwendung des internen Quantitätsstandards $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt.

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = -58,5$ ppm (qui, $^4J(\text{F}^{(\text{I})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,9$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 55$ Hz, *o*- C_6F_5 , 4F); $-136,4$ ppm (ttt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10$ Hz, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(\text{I})}) = 2$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-154,1$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,6$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,0$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -146,3$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Stoffmenge: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (0,154 mmol), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (0,033 mmol)

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

CH_2Cl_2 $\delta = 5,4$ ppm (s, 2H)

Stoffmenge: CH_2Cl_2 (0,057 mmol)

Ein Vergleich der aus den ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Stoffmengen an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (**0,154 mmol**) und CH_2Cl_2 (**0,057 mmol**)^a ergibt **$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$**

^aDa es keine Hinweise für die co-Kristallisation von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ und CH_2Cl_2 gab, blieb diese Kombination unberücksichtigt.

4.4.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus einer CH_2Cl_2 -Reaktionslösung von $C_6F_5IF_4$ und $C_6F_5BF_2$ bei Temperaturen $\leq 0\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Dazu wurde eine gekühlte ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $C_6F_5IF_4$ in CH_2Cl_2 mit einer gekühlten ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) $C_6F_5BF_2/CH_2Cl_2$ -Lösung versetzt und innerhalb von 24 h auf $16\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die kristallographischen Daten des Produktes $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

4.4.4 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in CH_3CN -Lösung

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (73 mg, 0,12 mmol) in CH_3CN -Lösung (400 μL) wurde ein Inliner mit einer $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2/CH_3CN$ -Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen Wilmad 537 (mit CD_3CN -Lockfilm) über einen Zeitraum von 361 d ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 35).

Tabelle 35: Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des $[BF_4]^-$ Anions in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2/CH_3CN$ -Lösung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion der Zeit.

Zeit [d]	$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ [mol-%]	$[(C_6F_5)_2I]^+$ [mol-%]	$[(C_6F_5)_2IO]^+$ [mol-%]	HF [mol-%]	$[BF_4]^-$ [mol-%]
10 min	95,0	3,4	1,7	–	98,3
1	94,7	3,7	1,7	–	96,8
7	92,6	4,1	3,3	Spuren	101,6
21	86,8	5,4	7,8	16,7	100,1
56	77,9	7,0	15,1	30,8	98,0
79	74,7	7,8	17,4	45,7	98,3
100	69,8	9,5	20,6	50,8	100,1
136	64,8	12,3	22,9	41,2	99,9
169	61,4	14,6	24,0	42,1	103,1
247	55,6	20,6	23,8	43,3	104,5
361	41,0	36,0	23,0	50,8	101,0

4.4.5 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ in aHF-Lösung

Bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (38 mg, 0,06 mmol) in aHF (500 μL) gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde die Lösung auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und die Probe über einen Zeitraum von 8 d NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 36).

^{19}F -NMR in aHF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ $\delta = -51,4\text{ ppm}$ (qui, $^4J(F^{(I)}, F^{2,6}) = 11\text{ Hz}$, IF_2 , 2F); $-120,5\text{ ppm}$ (br, $o\text{-}C_6F_5$ (F'), 2F); $-129,1\text{ ppm}$ (br, $o\text{-}C_6F_5$ (F''), 2F); $-132,6\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10\text{ Hz}$, $p\text{-}C_6F_5$, 2F); $-152,2\text{ ppm}$ (m, $m\text{-}C_6F_5$, 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ $\delta = -117,8\text{ ppm}$ (m, $o\text{-}C_6F_5$, 4F); $-136,3\text{ ppm}$ (m, $p\text{-}C_6F_5$, 2F); $-153,1\text{ ppm}$ (m, $m\text{-}C_6F_5$, 4F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -148,5\text{ ppm}$ (q, $^1J(F, B) = 12\text{ Hz}$, BF_4 , 4F)

HF $\delta = -190,1\text{ ppm}$ (s)

Molare Verhältnisse

der C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (96 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (4 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 105$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

^{11}B -NMR in aHF bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$

$[BF_4]^-$ $\delta = -1,2\text{ ppm}$ (qui, $^1J(B, F) = 12\text{ Hz}$, BF_4)

Tabelle 36: Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des $[BF_4]^-$ Anions in $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ /aHF-Lösung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion der Zeit.

Zeit [h]	$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ [mol-%]	$[(C_6F_5)_2I]^+$ [mol-%]	C_6F_5H [mol-%]	C_6F_6 [mol-%]	$[BF_4]^-$ [mol-%]
15 min ^a	96,3	3,7	–	–	103,5
18	96,1	2,9	1	< 0,1	100,8
48	95,4	3,7	0,8	< 0,2	101,1
192	97,4	2,0	–	0,6	100,6

^a Nach 15 min bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$

4.4.6 Ausgewählte Reaktivitäten von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$

4.4.6.1 $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ als oxidatives Fluorierungsmittel

4.4.6.1.1 Reaktion mit $M(C_6F_5)_3$ ($M = P, As, Sb, Bi$) in CH_3CN

Das Fluorierungspotential des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations wurde in Reaktionen mit Tris(pentafluorphenyl)pniktid(III)-Verbindungen ($P(C_6F_5)_3$, $As(C_6F_5)_3$, $Sb(C_6F_5)_3$ und $Bi(C_6F_5)_3$) in CH_3CN getestet. Dazu wurde bei 20 °C in jeweils separaten Inlinern eine Lösung von **a**: $P(C_6F_5)_3$ (106 mg, 0,199 mmol), **b**: $As(C_6F_5)_3$ (98,5 mg, 0,171 mmol), **c**: $Sb(C_6F_5)_3$ (106 mg, 0,170 mmol), **d**: $Bi(C_6F_5)_3$ (76,6 mg, 0,108 mmol) und **e**: $P(C_6F_5)_3$ (83,3 mg, 0,156 mmol) in CH_3CN (**a, b, c, d**: 800 μ L, **e**: 1000 μ L) mit einer Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ (**a**: 56 mg, 0,092 mmol; **b**: 57 mg, 0,092 mmol; **c**: 54 mg, 0,088 mmol; **d**: 30 mg, 0,049 mmol; **e**: 99 mg, 0,161 mmol) in CH_3CN (**a, b, c, d**: 400 μ L, **e**: 450 μ L) versetzt. Um die Zeit für den vollständigen Umsatz von $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ zu ermitteln, wurden die Reaktionslösungen nach sinnvollen Zeitabschnitten NMR-spektroskopisch untersucht.

a) Reaktionsprodukte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit $P(C_6F_5)_3$ nach 30 min bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(C_6F_5)_3PF_2$	$\delta = 2,5$ ppm (dhep, $^1J(F^{(PF)},P) = 691$ Hz, $^4J(F^{(PF)},F^{2,6}) = 16$ Hz, PF_2 , 2F); $-132,8$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-146,2$ ppm (t, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 21$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-159,3$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$(C_6F_5)_3P$	$\delta = -130,2$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-149,0$ ppm (ttü, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 4$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-160,8$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,3$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-141,2$ ppm (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 6$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-155,4$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -149,1$ ppm (sü, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ (28 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ (42 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (30 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 106$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Molmenge des Kations $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

³¹P-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ $\delta = -45,4$ ppm (tm, $^1J(\text{P},\text{F}) = 691$ Hz)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ $\delta = -72,7$ ppm (hep, $^3J(\text{P},\text{F}^{2,6}) = 37$ Hz)

b) Reaktionsprodukt von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach 10 min bei 20 °C¹⁹F-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_2$ $\delta = -22,3$ ppm (hep, $^4J(\text{F}^{(\text{AsF})},\text{F}^{2,6}) = 13$ Hz, AsF_2 , 2F); $-132,0$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-144,9$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4,\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4,\text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-157,9$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ $\delta = -128,4$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-150,1$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4,\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-160,6$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,4$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,3$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4,\text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4,\text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,4$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -149,0$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4-^{11}\text{BF}_4) = 0,054$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_2$ (33 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ (31 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (36 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 112$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Molmenge des Kations $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

c) Reaktionsprodukt von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach 25 min bei 20 °C¹⁹F-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_2$ $\delta = -79,0$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 115$ Hz, SbF_2 , 2F); $-126,0$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 46$ Hz, *o*- C_6F_5 , 6F); $-144,2$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 123$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-157,0$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 62$ Hz, *m*- C_6F_5 , 6F)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$ $\delta = -121,8$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-150,1$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 3$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-160,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,3$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,2$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 7$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,4$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -149,0$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_2$ (32 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$ (30 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (38 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 95$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Molmenge des Kations $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

d) Reaktionsprodukt von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach 80 min bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ $\delta = -57,5$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 88$ Hz, BiF_2 , 2F); $-126,5$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-143,3$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-155,5$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ $\delta = -117,0$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-152,0$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-160,0$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,2$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,1$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -149,4$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,052$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ (15 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ (68 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (17 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 105$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Molmenge des Kations $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

e) Reaktionsprodukte von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit $P(C_6F_5)_3$ nach 72 h bei 20 °C ^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(C_6F_5)_3PF_2$	$\delta = 2,6$ ppm (dhep, $^1J(F^{(PF)},P) = 692$ Hz, $^4J(F^{(PF)},F^{2,6}) = 16$ Hz, PF_2 , 2F); $-132,8$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-146,2$ ppm (t, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-159,3$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$(C_6F_5)_3P$	$\delta = -130,2$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-149,0$ ppm (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 4$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-160,8$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$(C_6F_5)_3PO$	$\delta = -131,9$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-143,0$ ppm (m, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-158,9$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$[(C_6F_5)_4P]^+$	$\delta = -125,9$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 8F); $-133,5$ ppm (m, <i>p</i> - C_6F_5 , 4F); $-154,4$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 8F)
$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -58,3$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)},F^{2,6}) = 15$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,6$ ppm (br, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-136,4$ ppm (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 10$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-153,9$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,3$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-141,3$ ppm (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 7$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-155,6$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
C_6F_5I	$\delta = -120,2$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-153,6$ ppm (tt, $^3J(F^4,F^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(F^4,F^{2,6}) = 2$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-160,3$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -147,9$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4-^{11}BF_4) = 0,053$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(C_6F_5)_3PF_2$ (15 %) : $(C_6F_5)_3P$ (19 %) : $(C_6F_5)_3PO$ (5 %) :
 $[(C_6F_5)_4P]^+$ (3 %) : $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (26 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (23 %) :
 C_6F_5I (9 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 104$ ^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.^bDie Molmenge der Kationen $[(C_6F_5)_2I]^+$, $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_4P]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.1.2 Fluoraddition an C_6F_5I in CH_3CN

Zu einer Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (58 mg, 0,09 mmol) in CH_3CN (500 μL) wurde bei 20 °C eine Lösung von C_6F_5I (27 μL , 0,20 mmol) in CH_3CN (400 μL) gegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde nach 48 h ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

Reaktionsprodukt von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit C_6F_5I nach 48 h bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$C_6F_5IF_2$ δ = -123,0 ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); -144,5 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 4$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); -157,0 ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F); -160,5 ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 14$ Hz, IF_2 , 2F)

C_6F_5I δ = -120,1 ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); -153,5 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 2$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); -160,2 ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ δ = -120,3 ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); -141,2 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); -155,4 ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ δ = -148,8 ppm (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,054$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $C_6F_5IF_2$ (26 %) : C_6F_5I (43 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (30 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[BF_4]^- = 100 : 105$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDas Integral des Kations ($[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.1.3 Versuch der Fluoraddition an C_6F_5I in aHF

Eine gekühlte (-80 °C) Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (67 mg, 0,11 mmol) in aHF (1,1 mL) wurde mit C_6F_5I (30 μL , 0,22 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang auf -30 °C und anschließend auf 20 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde 8 d lang ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Reaktionslösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit C_6F_5I nach 8 d bei 20 °C ^{19}F -NMR in aHF bei -10 °C

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -50,5$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 12$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,4$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 370$ Hz, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-132,6$ ppm (ttt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, $^6J(F^4, F^{(IF)}) = 3$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-152,6$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -118,3$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-136,6$ ppm (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-153,7$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$C_6F_5I_{(gelöst)}$	$\delta = -119,7$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-154,0$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 18$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 2$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-161,0$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)
$C_6F_5I_{(emulgiert)}$	$\delta = -117,4$ ppm (br, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-150,3$ ppm (br, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-157,5$ ppm (br, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)
C_6F_6	$\delta = -163,7$ ppm (s, 6F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -149,5$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (56 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (3 %) : $C_6F_5I_{(gelöst)}$ (26 %) : $C_6F_5I_{(emulgiert)}$ (15 %) : C_6F_6 (<<1 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 102$ ^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.^bDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.1.4 Fluoraddition an 4-FC₆H₄I in CH₃CN

Eine Lösung von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂ (40 mg, 0,07 mmol) in CH₃CN (500 µL) wurde mit 4-FC₆H₄I (50 µL, 0,43 mmol) versetzt und nach 12 h bei RT ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

Reaktionsprodukt von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] mit 4-FC₆H₄I nach 12 h bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

4-FC₆H₄IF₂ δ = −107,8 ppm (m, 4-FC₆H₄, 1F); −171,4 ppm (s, IF₂, 2F)

4-FC₆H₄I δ = −114,5 ppm (m, 4-FC₆H₄, 1F)

[(C₆F₅)₂I]⁺ δ = −120,3 ppm (m, o-C₆F₅, 4F); −141,3 ppm (t, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, p-C₆F₅, 2F); −155,4 ppm (m, m-C₆F₅, 4F)

[BF₄][−] δ = −148,6 ppm (s, Δδ(¹⁰BF₄–¹¹BF₄) = 0,051 ppm, BF₄, 4F)

Molare Verhältnisse der

4-FC₆H₄-Verbindungen^a: 4-FC₆H₄IF₂ (80 %) : 4-FC₆H₄I (571 %) : [(C₆F₅)₂I]⁺ (100 %)

Molares Verhältnis Kation^b: [BF₄][−] = 100 : 102

^aDie Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDas Integral des Kations ([C₆F₅)₂I]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.1.5 Versuch der Fluoraddition an I₂ in CH₃CN

In CH₃CN (400 µL) gelöstes I₂ (5,5 mg, 0,02 mmol) wurde bei RT zu einer Lösung von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂ (95,4 mg, 0,16 mmol) in CH₃CN (500 µL) gegeben und der Reaktionsfortschritt in zeitlicher Abfolge ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Reaktionslösung von [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄] mit I₂ nach 24 h bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[(C₆F₅)₂IF₂]⁺ δ = −50,3 ppm (qui, ⁴J(F^(I),F^{2,6}) = 15 Hz, IF₂, 2F); −126,0 ppm (br, Δν_{1/2} = 47 Hz, o-C₆F₅, 4F); −137,1 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 10 Hz, p-C₆F₅, 2F); −154,2 ppm (m, m-C₆F₅, 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,3 \text{ ppm (m, } o\text{-}C_6F_5, 4F); -141,2 \text{ ppm (tt, } ^3J(F^4, F^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(F^4, F^{2,6}) = 7 \text{ Hz, } p\text{-}C_6F_5, 2F); -155,5 \text{ ppm (mü, } m\text{-}C_6F_5, 4F)$
$[(C_6F_5)_2IO]^+$	$\delta = -130,4 \text{ ppm (ü, } o\text{-}C_6F_5, 4F); -140,7 \text{ ppm (tt, } ^3J(F^4, F^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(F^4, F^{2,6}) = 7 \text{ Hz, } p\text{-}C_6F_5, 2F); -155,5 \text{ ppm (mü, } m\text{-}C_6F_5, 4F)$
$C_6F_5IF_4$	$\delta = -11,3 \text{ ppm (t, } ^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 25 \text{ Hz, } IF_4, 4F); -130,4 \text{ ppm (ü, } o\text{-}C_6F_5, 2F); -144,5 \text{ ppm (m, } p\text{-}C_6F_5, 1F); -158,5 \text{ ppm (m, } m\text{-}C_6F_5, 2F)$
IF_5	$5,0 \text{ ppm (br, } \Delta\nu_{1/2} = 89 \text{ Hz, } IF_{(aq)}, 4F)$
$[BF_4]^-$	$\delta = -147,6 \text{ ppm (s, } \Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,054 \text{ ppm, } BF_4, 4F)$

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^b: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (69 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (28 %) : $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (1 %) : $C_6F_5IF_4$ (1 %) : IF_5 (2 %)

Molares Verhältnis Kationen^c: $[BF_4]^- = 100 : 102$

^bDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^cDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

Reaktionslösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit I_2 nach 5 d bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -50,3 \text{ ppm (qui, } ^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 15 \text{ Hz, } IF_2, 2F); -125,6 \text{ ppm (br, } \Delta\nu_{1/2} = 47 \text{ Hz, } o\text{-}C_6F_5, 4F); -136,5 \text{ ppm (tt, } ^3J(F^4, F^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(F^4, F^{2,6}) = 10 \text{ Hz, } p\text{-}C_6F_5, 2F); -153,9 \text{ ppm (m, } m\text{-}C_6F_5, 4F)$
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,3 \text{ ppm (m, } o\text{-}C_6F_5, 4F); -141,2 \text{ ppm (tt, } ^3J(F^4, F^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(F^4, F^{2,6}) = 6 \text{ Hz, } p\text{-}C_6F_5, 2F); -155,4 \text{ ppm (m, } m\text{-}C_6F_5, 4F)$
$C_6F_5IF_4$	$\delta = -11,3 \text{ ppm (t, } ^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 25 \text{ Hz, } IF_4, 4F); -130,4 \text{ ppm (m, } o\text{-}C_6F_5, 2F); -144,5 \text{ ppm (mü, } p\text{-}C_6F_5, 1F); -158,5 \text{ ppm (m, } m\text{-}C_6F_5, 2F)$
$C_6F_5IF_2$	$\delta = -123,0 \text{ ppm (m, } o\text{-}C_6F_5, 2F); -144,5 \text{ ppm (mü, } p\text{-}C_6F_5, 1F); -157,0 \text{ ppm (m, } m\text{-}C_6F_5, 2F); -160,5 \text{ ppm (s, } \Delta\nu_{1/2} = 32 \text{ Hz, } IF_2, 2F)$

C_6F_5I	$\delta = -120,1 \text{ ppm}$ (m, $o\text{-}C_6F_5$, 2F); $-153,5 \text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19 \text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 2 \text{ Hz}$, $p\text{-}C_6F_5$, 1F); $-160,2 \text{ ppm}$ (m, $m\text{-}C_6F_5$, 2F)
C_6F_6	$\delta = -162,9 \text{ ppm}$ (s, C_6F_6 , 6F);
IF_5	$\delta = 53,0 \text{ ppm}$ (qui, $^2J(F^{(ax)}, F^{(aq)}) = 83 \text{ Hz}$, $IF_{(ax)}$, 1F); $5,1 \text{ ppm}$ (d, $^2J(F^{(aq)}, F^{(ax)}) = 81 \text{ Hz}$, $IF_{(aq)}$, 4F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -147,9 \text{ ppm}$ (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,052 \text{ ppm}$, BF_4 , 4F)
A	$\delta = 50,5 \text{ ppm}$ (qui, $J = 7 \text{ Hz}$)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (41 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (48 %) : $C_6F_5IF_4$ (1 %) : $C_6F_5IF_2$ (2 %) : C_6F_5I (8 %) : C_6F_6 (< 1 %) : IF_5 (7 %) : A (3 %/aF)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 111$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.2 Versuche zur Fluorsubstitution in der IF_2 -Einheit von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$

4.4.6.2.1 Versuch der Fluor-Cyano-Substitution mit $(CH_3)_3SiCN$

Es wurde eine gekühlte ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (20 mg, 0,033 mmol) in CH_3CN (300 μL) mit einem Äquivalent $(CH_3)_3SiCN$ (4,5 μL , 0,034 mmol) versetzt und 30 min lang auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde die auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Reaktionslösung mit einem weiteren Äquivalent $(CH_3)_3SiCN$ (4 μL , 0,030 mmol) versetzt und 30 min auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie 5 min auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die gekühlte ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) Reaktionslösung wurde mit zwei weiteren Äquivalenten $(CH_3)_3SiCN$ (10 μL , 0,075 mmol) versetzt und 40 min lang auf $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] + 1 (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nach 30 min bei -30°C ^{19}F -NMR in CH_3CN bei -30°C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$	$\delta = -58,9$ ppm (qui, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,7$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 454$ Hz, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-137,8$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-154,3$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$	$\delta = -120,9$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-142,0$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-155,6$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$\delta = -156,2$ ppm (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7$ Hz, SiF)
$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	$\delta = -136,2$ ppm ((1:1:1:1) q, $^1J(\text{F}, \text{B}) = 26$ Hz, BF_3CN , 3F)
B	$\delta = -153,7$ (t, $J = 21$ Hz)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (95 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (5 %) : $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (117 %) : $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (110 %) : B (32 %/bF)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_3\text{CN}]^- = 100 : 110$ ^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt. ^{11}B -NMR in CH_3CN bei -30°C

$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	$\delta = -3,9$ (q, $^1J(\text{F}, \text{B}) = 26$ Hz)
----------------------------	--

 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] + 2 (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nach 30 min bei -20°C sowie 5 min 20°C ^{19}F -NMR in CH_3CN bei -30°C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$	$\delta = -58,6$ ppm (qui, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,7$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 520$ Hz, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-137,8$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-154,2$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$	$\delta = -120,8$ ppm (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 4F); $-141,9$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, <i>p</i> - C_6F_5 , 2F); $-155,5$ ppm (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 4F)
$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$\delta = -152,9$ ppm ((1:1:1:1) qü, $^1J(\text{F}, \text{B}) = 41$ Hz, $\text{BF}_2(\text{CN})_2$, 2F)
$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	$\delta = -136,1$ ppm ((1:1:1:1) q, $^1J(\text{F}, \text{B}) = 24$ Hz, BF_3CN , 3F)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$\delta = -156,2$ ppm (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7$ Hz, SiF)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\delta = -139,3 \text{ ppm (m, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -154,7 \text{ ppm (t, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 1\text{F}); -162,5 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F})$
$„[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IXY}]^+”$	$\delta = -123,0 \text{ ppm („d“, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F}); -136,7 \text{ ppm (m, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -152,9 \text{ ppm (ü, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F})$

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (56 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (11 %) : $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ (67 %) : $[\text{BF}_3\text{CN}]^-$ (22 %) : $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (247 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (7 %) : $„[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IXY}]^+”$ (26 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $([\text{BF}_3\text{CN}]^- + [\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-) = 100 : 96$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen $([(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+, [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+ \text{ und } „[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IXY}]^+”)$ wurde 100 mol-% gesetzt.

¹¹B-NMR in CH_3CN bei -30°C

$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$	$\delta = -7,6 \text{ (t, } ^1J(\text{B}, \text{F}) = 41 \text{ Hz)}$
$[\text{BF}_3\text{CN}]^-$	$\delta = -3,7 \text{ (q, } ^1J(\text{B}, \text{F}) = 25 \text{ Hz)}$

 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] + 4 (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ nach 40 min bei 20°C ¹⁹F-NMR in CH_3CN bei 20°C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$	$\delta = -57,8 \text{ ppm (qui, } ^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14 \text{ Hz, IF}_2, 2\text{F}); -125,2 \text{ ppm (br, } \Delta\nu_{1/2} = 47 \text{ Hz, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F}); -136,4 \text{ ppm (tt, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -153,7 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F})$
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$	$\delta = -120,1 \text{ ppm (mü, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F}); -141,0 \text{ ppm (tt, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -155,1 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 4\text{F})$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$	$\delta = -120,1 \text{ ppm (mü, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -153,4 \text{ ppm (tt, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 2 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 1\text{F}); -160,2 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F})$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$\delta = -139,1 \text{ ppm (m, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -154,7 \text{ ppm (t, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 1\text{F}); -162,6 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F})$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$	$\delta = -132,6 \text{ ppm (m, } o\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F}); -143,2 \text{ ppm (tt, } ^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz, } ^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz, } p\text{-C}_6\text{F}_5, 1\text{F}); -159,1 \text{ ppm (m, } m\text{-C}_6\text{F}_5, 2\text{F})$
$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$	$\delta = -210,2 \text{ ppm ((1:1:1:1) q, } ^1J(\text{F}, \text{B}) = 44 \text{ Hz, BF(CN)}_3, 1\text{F})$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$\delta = -156,0 \text{ ppm (dez, } ^3J(\text{F}, \text{H}) = 7 \text{ Hz, SiF)}$

$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ $\delta = -130,7$ ppm (hep, $^3J(\text{F},\text{H}) = 6$ Hz, SiF_2)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (17 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (16 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (36 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (24 %) :
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ (7 %) : $[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ (18 %) : $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (58 %) : $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ (4 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}(\text{CN})_3]^- = 100 : 54$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 20 °C

$[\text{BF}(\text{CN})_3]^-$ $\delta = -18,0$ (d, $^1J(\text{B},\text{F}) = 45$ Hz)

sowie mehrere Signale im Bereich von $-3,5$ ppm bis $-27,6$ ppm.

4.4.6.2.2 Versuch der Fluor-Chlor-Substitution mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Eine gekühlte (-40 °C) Lösung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (44 mg, 0,072 mmol) in CH_3CN (300 μL) wurde mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (9 μL , 0,071 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 15 min NMR-spektroskopisch untersucht.

Reaktionsprodukt nach 15 min bei -40 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei -40 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = -59,2$ ppm (qui, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-124,0$ ppm (br, *o*- C_6F_5 , 4F); $-137,8$ ppm (br, *p*- C_6F_5 , 2F); $-154,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -121,1$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-142,3$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,9$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ $\delta = -156,3$ ppm (dez, $^3J(\text{F},\text{H}) = 7$ Hz, SiF)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,8$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,059$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (34 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (66 %) : $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (106 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 105$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.2.3 Fluor-Alkoxy-Substitution mit CH₃OH

Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50 mg, 0,082 mmol) in CH_3OH (40 μL , 0,99 mmol) suspendiert. Schnell veränderte sich der feinkristalline Feststoff in der Suspension zu einem voluminösen farblosen. Die Suspension wurde mit weiterem CH_3OH (40 μL) verdünnt und 10 min lang kalt geschüttelt. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert. Die Mutterlauge wurde mit CH_3OH (300 μL) verdünnt, mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (15 μL , 0,122 mmol) als Integrationsstandard versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Feststoff wurde im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ hPa, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h) getrocknet, in CH_3CN mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ (5 μL , 0,0407 mmol) versetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Mutterlauge

^{19}F -NMR in CH_3OH bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -122,3\text{ ppm}$ (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-143,1\text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,2\text{ ppm}$ (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ $\delta = -132,4\text{ ppm}$ (br, *o*- C_6F_5 , 4F); $-144,3\text{ ppm}$ (br, *p*- C_6F_5 , 2F); $-157,3\text{ ppm}$ (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -152,0\text{ ppm}$ (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4-^{11}\text{BF}_4) = 0,054\text{ ppm}$, BF_4 , 4F)

Stoffmenge: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (0,0013 mmol, 1,6 %), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (0,0013 mmol, 1,6 %), $[\text{BF}_4]^-$ (0,0026 mmol, 3,2 %)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4]$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)]^+$ $\delta = -14,6\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 53\text{ Hz}$, IF, 1F); $-126,2\text{ ppm}$ (br, *o*- C_6F_5 , 4F); $-139,2\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,0\text{ ppm}$ (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -121,2\text{ ppm}$ (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-142,4\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,0\text{ ppm}$ (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(C_6F_5)_2IO]^+$ $\delta = -131,7$ ppm (br, *o*- C_6F_5 , 4F); $-142,1$ ppm (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,0$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -147,4$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,058$ ppm, BF_4 , 4F)

Stoffmenge: $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)]^+$ (0,0504 mmol, 61 %), $[(C_6F_5)_2I]^+$ (0,0086 mmol, 10 %), $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (0,0068 mmol, 8 %)

1H -NMR in CH_3CN bei -40 °C

$[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)]^{+a}$ $\delta = 4,2$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, OCH_3)

CH_3OH^b $\delta = 3,3$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 19$ Hz, CH_3), $4,6$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 39$ Hz, OH)

Molare Verhältnisse

der Produkte^c: $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)]^+$ (100 %) : CH_3OH (118 %)

^a (Lit. 1H -NMR ($IF_4(OCH_3)$ in CD_3CN): $\delta = 4,3$ ppm)^[106].

^b (Lit. 1H -NMR (CH_3OH in CD_3CN): $\delta = 3,3$ ppm (CH_3), $2,2$ ppm (OH))^[108].

^c Das Integral des Kations ($[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)]^+$), wurde 100 % gesetzt.

^{13}C -NMR in CH_3CN bei -35 °C

$[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)]^+$ $\delta = 147,0$ ppm (dm, $^1J(C^4, F^4) = 263$ Hz, C^4); $145,9$ ppm (dm, $^1J(C^2, F^2) = 259$ Hz, $^1J(C^6, F^6) = 259$ Hz, $C^{2,6}$); $138,9$ ppm (dm, $^1J(C^3, F^3) = 235$ Hz, $^1J(C^5, F^5) = 235$ Hz, $C^{3,5}$); $111,5$ ppm (t, $^2J(C^1, F^{2,6}) = 20$ Hz, C^1); $60,9$ ppm (q, $^1J(C, H) = 148$ Hz, CH_3)

CH_3OH^a $\delta = 49,6$ ppm (q, $^1J(C, H) = 147$ Hz, CH_3)

^a (Lit. ^{13}C -NMR (CH_3OH in CD_3CN): $\delta = 49,9$ ppm)^[108].

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[BF_4]^-$ $\delta = -1,3$ (s, BF_4)

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)][BF_4]$ in CH_3CN -Lösung wurde die $[(C_6F_5)_2IF(OCH_3)][BF_4]/CH_3CN$ Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und nach 110 min NMR-spektroskopisch untersucht.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)][\text{BF}_4] + 1 \text{ CH}_3\text{OH}$ in CH_3CN nach 110 min bei 20 °C ^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)]^+$ $\delta = -126,0$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 57$ Hz, *o*- C_6F_5 , 4F); $-138,6$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,8$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,6$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,1$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ $\delta = -130,6$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-140,7$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 8$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,8$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ $\delta = -139,6$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-155,0$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-163,1$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

„ $[(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OCH}_3)\text{I}]^{+*}$ “ $\delta = -119,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-140,4$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 7$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-155,8$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -149,5$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,054$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)]^+$ (9 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (7 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (46 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (20 %) : „ $[(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OCH}_3)\text{I}]^{+*}$ “ (18 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 101$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_3)]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ und „ $[(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{OCH}_3)\text{I}]^{+*}$ “) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.2.4 Fluor-Alkoxy-Substitution mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Eine gekühlte ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25 mg, 0,041 mmol) in CH_3CN (300 μL) wurde mit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (5 μL , 0,086 mmol) versetzt. Nach 35 min wurde die Lösung im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ hPa, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) bis zur Trockene eingeeengt. Das so erhaltene farblose feste Produktgemisch (21,35 mg; $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$: 16,7 mg, 0,027 mmol, 67 %) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ $\delta = -11,7\text{ ppm}$ (m, IF, 1F); $-126,1\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 455\text{ Hz}$, *o*- C_6F_5 , 4F); $-138,8\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 2F); $-154,6\text{ ppm}$ (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ $\delta = -120,7\text{ ppm}$ (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,8\text{ ppm}$ (m, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,5\text{ ppm}$ (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ $\delta = -130,1\text{ ppm}$ (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-140,6\text{ ppm}$ (m, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,3\text{ ppm}$ (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,3\text{ ppm}$ (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,051\text{ ppm}$, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (78 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (5 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (17 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 111$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

^1H -NMR in CH_3CN bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ $\delta = 4,5\text{ ppm}$ (q, $^3J(\text{H}^\alpha, \text{H}^\beta) = 7\text{ Hz}$, CH_2 , 2H); $1,2\text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{H}^\beta, \text{H}^\alpha) = 7\text{ Hz}$, CH_3 , 3H)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^a$ $\delta = 3,5\text{ ppm}$ (q, $^3J(\text{H}^\alpha, \text{H}^\beta) = 7\text{ Hz}$, CH_2 , 2H); $1,1\text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{H}^\beta, \text{H}^\alpha) = 7\text{ Hz}$, CH_3 , 3H)

Molare Verhältnisse

der Produkte^b: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (100 %) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (200 %)

^a (Lit. ^1H -NMR ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in CD_3CN): $\delta = 1,1\text{ ppm}$ (CH_3), $3,5\text{ ppm}$ (CH_2), $2,5\text{ ppm}$ (OH))^[108].

^b Das Kation $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$, wurde 100 % gesetzt.

^{13}C -NMR in CH_3CN bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ $\delta = 147,1\text{ ppm}$ (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 262\text{ Hz}$, C^4); $146,0\text{ ppm}$ (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 257\text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 257\text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$); $138,9\text{ ppm}$ (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 257\text{ Hz}$, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 257\text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$); $112,0\text{ ppm}$ (t, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 20\text{ Hz}$, C^1); $70,0\text{ ppm}$ (t, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 149\text{ Hz}$, CH_2); $17,1\text{ ppm}$ (qü, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 129\text{ Hz}$, CH_3)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^a$ $\delta = 58,9\text{ ppm}$ (t, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 144\text{ Hz}$, CH_2); $17,1\text{ ppm}$ (qü, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 127\text{ Hz}$, CH_3)

^a (Lit. ^{13}C -NMR ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in CD_3CN): $\delta = 58,0\text{ ppm}$ (CH_2), $18,8\text{ ppm}$ (CH_3))^[108].

^{11}B -NMR in CH_3CN bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,3$ (s, BF_4)

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]$ in CH_3CN -Lösung wurde die $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4]/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und nach 45 min NMR-spektroskopisch untersucht.

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)][\text{BF}_4] + 2\text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in CH_3CN nach 45 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ $\delta = -8,7\text{ ppm}$ (m, IF , 1F); $-125,7\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 55\text{ Hz}$, $o\text{-C}_6\text{F}_5$, 4F); $-138,5\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $p\text{-C}_6\text{F}_5$, 2F); $-154,7\text{ ppm}$ (mü, $m\text{-C}_6\text{F}_5$, 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,3$ ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 4F); $-141,2$ ppm (mü, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-155,7$ ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 4F)
$[(C_6F_5)_2IO]^+$	$\delta = -130,8$ ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 4F); $-141,2$ ppm (mü, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-155,4$ ppm (mü, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 4F)
C ₆ F ₅ H	$\delta = -139,1$ ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-154,7$ ppm (mü, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 1F); $-162,6$ ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 2F)
C ₆ F ₅ I	$\delta = -120,1$ ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-153,4$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 2$ Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 1F); $-160,2$ ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 2F)
$„[(C_6F_5)(OCH_2CH_3)I]^{+“}$	$\delta = -119,4$ ppm (m, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-140,1$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7$ Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 1F); $-155,4$ ppm (mü, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 2F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -148,8$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,055$ ppm, BF ₄ , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CH_3)]^+$ (14 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (18 %) : $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (23 %) : C₆F₅H (21 %) : C₆F₅I (7 %) : $„[(C_6F_5)(OCH_2CH_3)I]^{+“}$ (16 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 103$

^aDie Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CH_3)]^+$, $[(C_6F_5)_2I]^+$, $[(C_6F_5)_2IO]^+$ und $„[(C_6F_5)(OCH_2CH_3)I]^{+“}$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.2.5 Fluor-Alkoxy-Substitution mit CF₃CH₂OH

Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (16 mg, 0,026 mmol) in CH₃CN (600 µL) mit CF₃CH₂OH (5 µL, 0,069 mmol) versetzt und in Intervallen ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

Reaktionslösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit CF₃CH₂OH nach 15 min bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)]^+$	$\delta = -19,8$ ppm (m, IF, 1F); $-73,8$ ppm (t, $^3J(F^{(CF)}, H) = 7$ Hz, CF ₃ , 3F); $-125,4$ ppm (brü, <i>o</i> -C ₆ F ₅ , 4F); $-137,1$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 21$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, <i>p</i> -C ₆ F ₅ , 2F); $-154,3$ ppm (m, <i>m</i> -C ₆ F ₅ , 4F)
-------------------------------	---

$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -58,1$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); -125,4 ppm (brü, o - C_6F_5 , 4F); -136,4 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, p - C_6F_5 , 2F); -153,7 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2IO]^+$	$\delta = -129,7$ ppm (m, o - C_6F_5 , 4F); -139,6 ppm (m, p - C_6F_5 , 2F); -155,0 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,2$ ppm (br, o - C_6F_5 , 4F); -141,1 ppm (m, p - C_6F_5 , 2F); -155,3 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$CF_3CH_2OH^a$	$\delta = -76,1$ ppm (t, $^3J(F^{(CF)}, H) = 9$ Hz, CF_3 , 3F)
$[BF_4]^-$	$\delta = -148,0$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^b: $[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)]^+$ (6 %) : $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (87 %) : $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (2 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (4 %) : CF_3CH_2OH (253 %)

Molares Verhältnis Kationen^c: $[BF_4]^- = 100 : 96$

^a (Lit. ^{19}F -NMR (CF_3CH_2OH in CD_3OD/H_2O): $\delta = -76,8$ ppm)^[137].

^b Die Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^c Die Summe der Kationen ($[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)]^+$, $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$, $[(C_6F_5)_2IO]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

Reaktionslösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit CF_3CH_2OH nach 19 h bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IF(OCH_2CF_3)]^+$	$\delta = -19,8$ ppm (m, IF , 1F); -73,8 ppm (t, $^3J(F^{(CF)}, H) = 9$ Hz, CF_3 , 3F); -125,4 ppm (brü, o - C_6F_5 , 4F); -137,1 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, p - C_6F_5 , 2F); -154,3 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$	$\delta = -58,2$ ppm (qui, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); -125,4 ppm (brü, o - C_6F_5 , 4F); -136,4 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 10$ Hz, p - C_6F_5 , 2F); -153,8 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2IO]^+$	$\delta = -129,6$ ppm (m, o - C_6F_5 , 4F); -139,6 ppm (m, p - C_6F_5 , 2F); -155,0 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$[(C_6F_5)_2I]^+$	$\delta = -120,2$ ppm (br, o - C_6F_5 , 4F); -141,1 ppm (m, p - C_6F_5 , 2F); -155,3 ppm (m, m - C_6F_5 , 4F)
$CF_3CH_2OH^a$	$\delta = -76,1$ ppm (t, $^3J(F^{(CF)}, H) = 9$ Hz, CF_3 , 3F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,0$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^b: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]^+$ (11 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ (82 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (3 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (4 %) : $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (283 %)

Molares Verhältnis Kationen^c: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 103$

^a (Lit. ¹⁹F-NMR ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{H}_2\text{O}$): $\delta = -76,8$ ppm)^[137].

^b Die Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^c Die Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.4.6.3 Anionenmetathese bei $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

4.4.6.3.1 Metathesereaktion mit $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$

Unter starkem Rühren wurde zu einer gekühlten (-40 °C) Suspension von $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (38,7 mg, 0,141 mmol) in CH_3CN (500 μL) eine ebenfalls gekühlte (-40 °C) Lösung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (76 mg, 0,12 mmol) in CH_3CN (500 μL) gegeben. Dabei resultierte eine farblose Suspension. Nach 60 min bei -30 °C wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und die Mutterlauge im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 2 h) bis zur Trockene eingengt. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgte durch Zugabe des internen Quantitätsstandards $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$.

Feststoff aus der Metathesereaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$

¹⁹F-NMR in H_2O bei 20 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -150,0$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,051$ ppm, BF_4 , 4F)

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$

¹⁹F-NMR in CH_3CN bei 20 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = -58,6$ ppm (qui, $^4J(\text{F}^{(I\text{F})}, \text{F}^{2,6}) = 14$ Hz, IF_2 , 2F); $-125,6$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 49$ Hz, *o*- C_6F_5 , 4F); $-136,5$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 10$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-154,0$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ $\delta = -120,4$ ppm (m, *o*-C₆F₅, 4F); $-141,4$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 6$ Hz, *p*-C₆F₅, 2F); $-155,6$ ppm (m, *m*-C₆F₅, 4F)

$[C_6F_5BF_3]^-$ $\delta = -125,6$ ppm (br, $\Delta\nu_{1/2} = 49$ Hz, BF₃, 3F); $-135,3$ ppm (m, *o*-C₆F₅, 2F); $-160,5$ ppm (t, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19$ Hz, *p*-C₆F₅, 1F); $-165,3$ ppm (m, *m*-C₆F₅, 2F)

Ausbeute: $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ (0,072 mmol, 58 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (0,007 mmol, 6 %) : $[C_6F_5BF_3]^-$ (0,080 mmol)

4.4.6.3.2 Thermische Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ in CH₃CN-Lösung

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ in CH₃CN-Lösung wurde eine Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (88 mg, 0,14 mmol) in CH₃CN (200 μ L) zu einer Suspension von K $[C_6F_5BF_3]$ (44 mg, 0,16 mmol) in CH₃CN (250 μ L) gegeben. Die Veränderung der Suspension wurde über einen Zeitraum von 45 d NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 37).

Tabelle 37: Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des $[C_6F_5BF_3]^-$ Anions in der $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]/CH_3CN$ -Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.

Zeit [d]	$[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ [mol-%]	$[(C_6F_5)_2I]^+$ [mol-%]	$[(C_6F_5)_2IO]^+$ [mol-%]	$[BF_4]^-$ [mol-%]	$[C_6F_5BF_3]^-$ [mol-%]	C ₆ F ₅ H [mol-%]	C ₆ F ₆ [mol-%]
10 min	88,8	7,5	3,6	–	143,2	–	–
40 min	88,4	7,9	3,7	–	138,9	–	–
1 h	88,1	8,4	3,5	–	139,1	–	–
5 h	87,4	9,3	3,4	–	138,6	–	–
8 h	86,6	10,5	2,8	–	135,9	–	–
1	84,2	13,2	2,5	–	134,1	–	–
3	79,2	18,0	2,7	–	130,3	–	–
4	77,3	20,3	2,4	–	129,9	–	–
6	77,2	23,6	2,2	–	129,5	3,3	0,3
10	64,8	32,7	2,5	–	116,8	5,8	1,3
13	61,1	37,5	2,8	1,2	113,6	6,3	2,3
18	53,1	44,2	2,7	1,4	108,1	7,9	3,6
25	43,0	55,4	1,6	2,7	98,3	9,8	6,7
27	39,6	57,2	3,1	3,8	92,8	10,7	7,5
45	–	100	–	27,5	73,4	14,6	14,5

4.4.6.4 Reaktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit CsF

Zu einer gekühlten ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) Suspension von CsF (213 mg, 1,40 mmol) in CH_3CN (150 mL) wurde eine gekühlte (-40 °) Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (81,7 mg, 0,13 mmol) in CH_3CN (450 mL) gegeben und die Suspension nach 20 min bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR der CH_3CN -Suspension bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

„ $[(C_6F_5)_2IF_2]_2F^{+}$ “ $\delta = 57,3\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 71\text{ Hz}$, I-F-I, 1F); $-60,1\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 71\text{ Hz}$, IF_2 , 4F); $-128,3\text{ ppm}$ (br, *o*- C_6F_5 , 8F); $-141,0\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 63\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 4F); $-155,9\text{ ppm}$ (ü, *m*- C_6F_5 , 8F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ $\delta = -120,7\text{ ppm}$ (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,8\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,9\text{ ppm}$ (ü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -148,5\text{ ppm}$ (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: „ $[(C_6F_5)_2IF_2]_2F^{+}$ “ (91 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (9 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 103$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen („ $[(C_6F_5)_2IF_2]_2F^{+}$ “ und $[(C_6F_5)_2I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.5 *Bis(pentafluorophenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften*

4.5.1 *Synthese von $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$*

4.5.1.1 *Reaktion von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit H_2O*

Eine Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$ (115,3 mg, 0,19 mmol) in CH_3CN (250 μL) wurde bei Raumtemperatur mit H_2O (4 μL , 0,22 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 35 min) eingengt. Die dabei gebildete zähe Masse wurde zweimal in CH_2Cl_2 (je 500 μL) suspendiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 2 h) bis zur Trockene eingengt. Dabei wurde farbloser Feststoff erhalten. Der molare Anteil an CH_3CN im Feststoff wurde durch Verwendung des internen Quantitätsstandards $C_6H_5CF_3$ NMR-spektroskopisch bestimmt. Ausbeute: 89,1 mg ($[(C_6F_5)_2IO][BF_4] \cdot 0,3 CH_3CN$: 83,7 mg, 0,145 mmol, 77 %, $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$: 5,4 mg, 0,01 mmol, 5 %)

$[(C_6F_5)_2IO][BF_4] \cdot n CH_3CN$

DSC (7,9 mg): T_{Onset} bei 90,6 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); $T_{Maximum}$ bei 140,9 °C.

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IO]^+$ δ = -129,8 ppm (m, o- C_6F_5 , 4F); -140,0 ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5})$ = 20 Hz, $^4J(F^4, F^{2,6})$ = 8 Hz, p- C_6F_5 , 2F); -155,1 ppm (mü, m- C_6F_5 , 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ δ = -120,2 ppm (m, o- C_6F_5 , 4F); -141,1 ppm (m, p- C_6F_5 , 2F); -155,1 ppm (mü, m- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ δ = -149,1 ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ (94 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (6 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 98$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

¹³C-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}]^+$ $\delta = 147,6 \text{ ppm (dmü, C}^{2,6}\text{)}; 147,4 \text{ ppm (dmü, C}^4\text{)}; 139,6 \text{ ppm (dm, } ^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 259 \text{ Hz, } ^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 259 \text{ Hz, C}^{3,5}\text{)}; 107,5 \text{ ppm (m, C}^1\text{)}$

¹¹B-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,4 \text{ (s, } \Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz)}$

Raman Spektrum (20 °C):

83(74), 127(46), 196(73), 241(37), 280(34), 346(42), 384(48), 440(53), 491(100), 586(59), 616(19), 706(14), 789(44), 830(22), 1093(12), 1160(6), 1285(4), 1395(5), 1516(6), 1635(20), 2265(3), 2949(8), 3003(3) cm^{-1} .

4.5.1.2 Reaktion von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$

Eine Lösung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (74,8 mg, 0,12 mmol) in CH_3CN (300 μL) wurde bei Raumtemperatur mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (29 μL , 0,14 mmol) versetzt und nach einer Reaktionszeit von 30 min im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 20 min) eingeeengt. Die dabei gebildete zähe Masse wurde in CH_2Cl_2 (200 μL) suspendiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 1 h) bis zur Trockene eingeeengt. Farbloser Feststoff (47,6 mg; $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$: 44,2 mg, 0,078 mmol, 65 %; $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$: 3,4 mg, 0,006 mmol, 5 %) wurde erhalten.

$[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ ^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IO]^+$ $\delta = -129,9$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-139,9$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,3$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ $\delta = -120,3$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,3$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-155,5$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -148,1$ ppm (s, BF_4 , 4F)

$[BF_nX_{4-n}]^-$ $\delta = -147,5$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}BF_4 - ^{11}BF_4) = 0,055$ ppm, nF)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (93 %) : $[(C_6F_5)_2I]^+$ (7 %)

Molares Verhältnis der Kationen^b: $([BF_4]^- + [BF_nX_{4-n}]^-) = 100 : (96,9 + 12,9/nF)$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen $[(C_6F_5)_2IO]^+$ und $[(C_6F_5)_2I]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

4.5.1.3 NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an CH_3CN in $[(C_6F_5)_2IO][BF_4] \cdot n CH_3CN$

Zur Bestimmung des Anteils an CH_3CN im kristallinen Feststoff wurde ein Salzgemisch mit der Zusammensetzung $[(C_6F_5)_2IO][BF_4]$ (94 mol-%) und $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ (6 mol-%) in CH_3NO_2 (400 μ L) gelöst und durch Verwendung des internen Quantitätsstandards $C_6H_5CF_3$ 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt.

 ^{19}F -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[(C_6F_5)_2IO]^+$ $\delta = -132,6$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-139,8$ ppm (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 7$ Hz, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,3$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[(C_6F_5)_2I]^+$ $\delta = -120,4$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 4F); $-141,0$ ppm (m, *p*- C_6F_5 , 2F); $-156,3$ ppm (mü, *m*- C_6F_5 , 4F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -146,7$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Stoffmenge: $[(C_6F_5)_2IO]^+$ (0,044 mmol) und $[(C_6F_5)_2I]^+$ (0,011 mmol)

^1H -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

CH_3CN $\delta = 2,0$ ppm (s, 3H)

Stoffmenge: CH_3CN (0,015 mmol)

Werden die aus den ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmten Stoffmengen an $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ (**0,044 mmol**) und CH_3CN (**0,015 mmol**)^a verglichen, so ergibt sich **$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot 0,3 \text{ CH}_3\text{CN}$**

^aDa es keine Hinweise für die co-Kristallisation von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ und CH_3CN gibt, blieb diese Kombination unberücksichtigt.

4.6 **4-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften**

4.6.1 **Synthese von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]**

Eine gekühlte (−30 °C) Lösung von C₆F₅BF₂ (2,59 mmol) in CH₂Cl₂ (3,5 mL) wurde zu einer gekühlten (−30 °C) Lösung von 4-FC₆H₄IF₄ (0,75 g, 2,52 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 h auf 10 °C erwärmt, wobei sich eine Suspension bildete. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff viermal mit CH₂Cl₂ (je 1 mL) gewaschen. Der farblose Feststoff [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] (0,75 g, 1,45 mmol, 58 %), wurde im Vakuum (3·10^{−2} hPa, 20 °C, 2 h) getrocknet. Aus einer Reaktionslösung von 4-FC₆H₄IF₄ und C₆F₅BF₂ konnten [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] Einkristalle isoliert werden.

[4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]

DSC (10,5 mg): T_{Onset} bei 142,6 °C (exothermer Effekt, Zersetzung);
T_{Maximum} bei 155,9 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺ δ = −74,0 ppm (t, ⁴J(F^(IF), F^{2,6}) = 11 Hz, IF₂, 2F); −99,6 ppm (m, 4-FC₆H₄, 1F); −127,4 ppm (br, Δν_{1/2} = 84 Hz, o-C₆F₅, 2F); −138,7 ppm (ttt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 9 Hz, ⁶J(F⁴, F^(IF)) = 2 Hz, p-C₆F₅, 1F); −155,5 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)
[BF₄][−] δ = −146,3 ppm (s, 4F, BF₄)

¹H-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺ δ = 8,3 ppm (dd, ³J(H², H³) = 10 Hz, ³J(H⁶, H⁵) = 10 Hz, ⁴J(H^{2,6}, F⁴) = 4 Hz, H^{2,6}, 2H); 7,7 ppm (dd, ³J(H³, H²) = 10 Hz, ³J(H⁵, H⁶) = 10 Hz, ³J(H^{3,5}, F⁴) = 8 Hz, H^{3,5}, 2H)

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = 167,8$ ppm (dtt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 259$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^{3,5}) = 10$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^{2,6}) = 4$ Hz, 4- FC_6H_4 , C^4), 148,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 265$ Hz, C_6F_5 , C^4); 146,9 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 260$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 260$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{2,6}$); 139,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$); 134,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 177$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 177$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{2,6}$); 129,1 ppm (m, 4- FC_6H_4 , C^1); 121,4 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 173$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173$ Hz, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 25$ Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2) = 4$ Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 4$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{3,5}$); 114,1 ppm (m, C_6F_5 , C^1)

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,5$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 2$ Hz)

Raman Spektrum (20 °C):

84(100), 141(39), 163(27), 189(67), 237(52), 255(16), 269(17), 314(7), 335(10), 355(18), 374(23), 441(25), 495(50), 542(83), 565(39), 588(28), 621(18), 763(14), 807(16), 821(11), 986(15), 997(14), 1026(20), 1104(5), 1163(17), 1254(8), 1297(3), 1407(5), 1475(7), 1523(4), 1577(11), 1593(8), 1637(11), 3090(26), 3118(10) cm^{-1} .

4.6.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus einer CH_2Cl_2 -Reaktionslösung von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ erhalten. Dazu wurde eine gekühlte (−30 °C) Lösung von 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ in CH_2Cl_2 mit einer gekühlten (−30 °C) $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung versetzt und innerhalb von 3 h auf 10 °C erwärmt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

4.6.3 Umsetzung von $C_6F_5IF_4$ mit $4-FC_6H_4BF_2$

Eine gekühlte ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $4-FC_6H_4BF_2$ (0,13 mmol) in CH_2Cl_2 (700 μL) wurde mit einer gekühlten ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $C_6F_5IF_4$ (43 mg, 0,12 mmol) in CH_2Cl_2 (200 μL) versetzt. Sofort bildete sich eine schwarze Suspension, die innerhalb von 7 h auf $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt wurde. Nach weiteren 101 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Suspension bis zur Trockene eingengt. Es bildete sich ein schwarz/brauner Feststoff, der ohne weitere Reinigung charakterisiert wurde.

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$

$[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ $\delta = -73,8\text{ ppm}$ (t, $^4J(F^{(IF)}, F^{2,6}) = 11\text{ Hz}$, IF_2 , 2F); $-99,5\text{ ppm}$ (m, $4-FC_6H_4$, 1F); $-127,2\text{ ppm}$ (br, $o-C_6F_5$, 2F); $-138,5\text{ ppm}$ (ttt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^6J(F^4, F^{(IF)}) = 3\text{ Hz}$, $p-C_6F_5$, 1F); $-155,3\text{ ppm}$ (m, $m-C_6F_5$, 2F)

$[4-FC_6H_4(C_6F_5)I]^+$ $\delta = -102,8\text{ ppm}$ (m, $4-FC_6H_4$, 1F); $-121,1\text{ ppm}$ (m, $o-C_6F_5$, 2F); $-142,4\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, $p-C_6F_5$, 1F); $-155,8\text{ ppm}$ (m, $m-C_6F_5$, 2F)

C_6F_5I $\delta = -120,1\text{ ppm}$ (m, $o-C_6F_5$, 2F); $-153,3\text{ ppm}$ (tt, $^3J(F^4, F^{3,5}) = 19\text{ Hz}$, $^4J(F^4, F^{2,6}) = 2\text{ Hz}$, $p-C_6F_5$, 1F); $-160,1\text{ ppm}$ (m, $m-C_6F_5$, 2F)

$[BF_4]^-$ $\delta = -147,3\text{ ppm}$ (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ (52 %) : $[4-FC_6H_4(C_6F_5)I]^+$ (46 %) : C_6F_5I (3 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[BF_4]^- = 100 : 97$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ und $[4-FC_6H_4(C_6F_5)I]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.6.4 Ausgewählte Reaktivitäten von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

4.6.4.1 $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ als oxidatives Fluorierungsmittel

4.6.4.1.1 Reaktion mit $\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) in CH_3CN

Zur Abschätzung des Fluorierungspotentials des $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kations wurden Reaktionen mit den Tris(pentafluorphenyl)pniktid(III)-Verbindungen ($\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) in CH_3CN durchgeführt. Dazu wurde bei 20 °C in jeweils separaten Inlinern eine Lösung von **a**: $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (89 mg, 0,17 mmol), **b**: $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (75 mg, 0,13 mmol), **c**: $\text{Sb}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (96 mg, 0,15 mmol) und **d**: $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (106 mg, 0,149 mmol) in CH_3CN (**a**: 600 μL ; **b**, **c**, **d**: 500 μL) mit einer Lösung von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (**a**: 40 mg, 0,078 mmol; **b**: 42 mg, 0,082 mmol; **c**: 38 mg, 0,075 mmol; **d**: 40 mg, 0,077 mmol) in CH_3CN (**a**, **b**, **c**, **d**: 300 μL) versetzt. Um die Zeit für den vollständigen Umsatz von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ zu ermitteln, wurde der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch untersucht.

a) Reaktionsprodukte von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach 9 Tagen bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$	$\delta = 2,5 \text{ ppm}$ (dhep, $^1J(\text{F}^{(\text{PF})}, \text{P}) = 690 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^{(\text{PF})}, \text{F}^{2,6}) = 16 \text{ Hz}$, PF_2 , 2F); $-132,8 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-146,2 \text{ ppm}$ (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-159,3 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	$\delta = -130,2 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-149,0 \text{ ppm}$ (ü, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-160,8 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$	$\delta = -132,1 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 6F); $-143,4 \text{ ppm}$ (m, <i>p</i> - C_6F_5 , 3F); $-159,0 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 6F)
$[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$	$\delta = -102,8 \text{ ppm}$ (m, 4- FC_6H_4 , 1F); $-121,3 \text{ ppm}$ (m, <i>o</i> - C_6F_5 , 2F); $-142,5 \text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20 \text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6 \text{ Hz}$, <i>p</i> - C_6F_5 , 1F); $-155,9 \text{ ppm}$ (m, <i>m</i> - C_6F_5 , 2F)
$[\text{BF}_4]^-$	$\delta = -149,0 \text{ ppm}$ (ü, BF_4 , 4F)

HF $\delta = -182,2$ ppm (d, $^1J(\text{F},\text{H}) = 484$ Hz)

Molare Verhältnisse der

Produkte^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ (20 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ (40 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$ (10 %) :
 $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (30 %) : HF (27 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 104$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDas Integral des Kations $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

b) Reaktionsprodukte von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{As}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach 3,5 h bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_2$ $\delta = -22,1$ ppm (hep, $^4J(\text{F}^{(\text{AsF})}, \text{F}^{2,6}) = 13$ Hz, AsF_2 , 2F); $-131,7$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-144,7$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-157,9$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ $\delta = -128,1$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 6F); $-149,8$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 3F); $-160,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 6F)

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = -102,6$ ppm (m, 4- FC_6H_4 , 1F); $-121,0$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-142,3$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-155,6$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,5$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,053$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_2$ (37 %) : $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$ (24 %) : $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (39 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 99$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Molmenge des Kations $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

c) Reaktionsprodukte von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit Sb(C₆F₅)₃ nach 25 min bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

(C₆F₅)₃SbF₂ δ = −79,1 ppm (br, Δv_{1/2} = 95 Hz, SbF₂, 2F); −126,1 ppm (br, Δv_{1/2} = 45 Hz, *o*-C₆F₅, 6F); −144,2 ppm (br, Δv_{1/2} = 111 Hz, *p*-C₆F₅, 3F); −157,1 ppm (br, Δv_{1/2} = 59 Hz, *m*-C₆F₅, 6F)

(C₆F₅)₃Sb δ = −121,8 ppm (m, *o*-C₆F₅, 6F); −150,5 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 3 Hz, *p*-C₆F₅, 3F); −160,4 ppm (m, *m*-C₆F₅, 6F)

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ δ = −102,8 ppm (m, 4-FC₆H₄, 1F); −120,3 ppm (m, *o*-C₆F₅, 2F); −142,5 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, *p*-C₆F₅, 1F); −155,9 ppm (m, *m*-C₆F₅, 2F)

[BF₄][−] δ = −149,0 ppm (s, BF₄, 4F)

Molare Verhältnisse der

C₆F₅-Verbindungen^a: (C₆F₅)₃SbF₂ (22 %) : (C₆F₅)₃Sb (53 %) : [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ (25 %)

Molares Verhältnis Kation^b: [BF₄][−] = 100 : 95

^aDie Summe aller Komponenten, die C₆F₅-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDas Integral des Kations [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ wurde 100 mol-% gesetzt.

d) Reaktionsprodukte von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit Bi(C₆F₅)₃ nach 70 h bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

(C₆F₅)₃Bi δ = −117,1 ppm (m, *o*-C₆F₅, 6F); −152,1 ppm (t, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, *p*-C₆F₅, 3F); −160,0 ppm (m, *m*-C₆F₅, 6F)

[4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ δ = −102,8 ppm (m, 4-FC₆H₄, 1F); −121,3 ppm (m, *o*-C₆F₅, 2F); −142,5 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, *p*-C₆F₅, 1F); −155,9 ppm (m, *m*-C₆F₅, 2F)

[(C₆F₅)₂I]⁺ δ = −120,4 ppm (m, *o*-C₆F₅, 4F); −141,3 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, *p*-C₆F₅, 2F); −155,5 ppm (m, *m*-C₆F₅, 4F)

C₆F₅H δ = −139,2 ppm (m, *o*-C₆F₅, 2F); −154,8 ppm (t, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, *p*-C₆F₅, 1F); −162,7 ppm (m, *m*-C₆F₅, 2F)

1,4-F₂C₆H₄ δ = −119,6 ppm (tt, ³J(F,H) = 6 Hz, ⁴J(F,H) = 6 Hz, 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -148,8$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4-^{11}\text{BF}_4) = 0,054$ ppm, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ (46 %) : $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (7 %) : $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ (22 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (24 %) : $1,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (13 %)

Molares Verhältnis Kation^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 108$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^+$ und $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.6.4.1.2 Fluoraddition an $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN

Zu einer Lösung von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (31 mg, 0,060 mmol) in CH_3CN (300 μL) wurde bei 20 °C $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (16 μL , 0,12 mmol) gegeben. Die farblose Reaktionslösung zeigte nach 11 Tagen ^{19}F -NMR-spektroskopisch die vollständige Umsetzung zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$.

Reaktionsprodukte von $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ nach 11 Tagen bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ $\delta = -122,1$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-143,7$ ppm (m, *p*- C_6F_5 , 1F); $-156,2$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F); $-159,4$ ppm (ü, IF_2 , 2F)

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = -102,0$ ppm (mü, 4- FC_6H_4 , 1F); $-120,4$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-141,7$ ppm (m, *p*- C_6F_5 , 1F); $-155,1$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = -102,1$ ppm (mü, 4- FC_6H_4 , 1F); $-128,1$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-140,5$ ppm (m, *p*- C_6F_5 , 1F); $-155,7$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ $\delta = -119,3$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-152,6$ ppm (t, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-159,4$ ppm (ü, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -147,3$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse der

C_6F_5 -Verbindungen^a: $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ (13 %) : $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (22 %) : $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ (12 %) : $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (53 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 98$

^aDie Summe aller Komponenten, die C_6F_5 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ und $[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.6.4.1.3 Fluoraddition an 4-FC₆H₄I in CH₃CN

Zu einer Lösung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] (26 mg, 0,051 mmol) in CH₃CN (300 µL) wurde bei 20 °C 4-FC₆H₄I (14 µL, 0,12 mmol) gegeben. Die farblose Reaktionslösung zeigte nach 71 h ¹⁹F-NMR-spektroskopisch die vollständige Fluoraddition an 4-FC₆H₄I.

Reaktionsprodukte von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit 4-FC₆H₄I nach 71 h bei 20 °C

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

4-FC ₆ H ₄ IF ₂	δ = −107,8 ppm (m, 4-FC ₆ H ₄ , 1F); −171,2 ppm (s, IF ₂ , 2F)
[4-FC ₆ H ₄ (C ₆ F ₅)I] ⁺	δ = −102,7 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,H ^{3,5}) = 9 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,H ^{2,6}) = 4 Hz, 4-FC ₆ H ₄ , 1F); −121,2 ppm (m, o-C ₆ F ₅ , 2F); −142,4 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,F ^{3,5}) = 20 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,F ^{2,6}) = 6 Hz, p-C ₆ F ₅ , 1F); −155,7 ppm (m, m-C ₆ F ₅ , 2F)
4-FC ₆ H ₄ I	δ = −114,5 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,H ^{3,5}) = 9 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,H ^{2,6}) = 5 Hz, 4-FC ₆ H ₄ , 1F)
4-FC ₆ H ₄ IOF ₂	δ = −27,0 ppm (s, IOF ₂ , 2F); −103,7 ppm (m, 4-FC ₆ H ₄ , 1F)
[BF ₄] [−]	δ = −148,4 ppm (s, BF ₄ , 4F)

Molare Verhältnisse

Der Produkte^a: 4-FC₆H₄IF₂ (21 %) : [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ (29 %) : 4-FC₆H₄I (48 %) : 4-FC₆H₄IOF₂ (2 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: [BF₄][−] = 100 : 102

^aDie Summe aller Komponenten, die 4-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDas Integral des Kations [4-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ wurde 100 mol-% gesetzt.

4.7 *4-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften*

4.7.1 *Synthese von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]*

4.7.1.1 *Reaktion von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] mit ((CH₃)₃Si)₂O*

Eine Lösung von [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] (79 mg, 0,16 mmol) in CH₃CN (300 µL) wurde bei Raumtemperatur mit ((CH₃)₃Si)₂O (50 µL, 0,23 mmol) versetzt und nach einer Reaktionszeit von 30 min im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C, 20 min) eingeeengt. Die dabei gebildete zähe Masse wurde dreimal in CH₂Cl₂ (je 200 µL) suspendiert und anschließend im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C, 1 h) bis zur Trockene eingeeengt. Es wurde farbloser Feststoff [4-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄] (76 mg, 0,15 mmol, 97 %) erhalten.

[4-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]

DSC (23,16 mg): T_{Onset} bei 170,5 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 176,9 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[4-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ δ = -102,5 ppm (tt, ³J(F⁴,H^{3,5}) = 8 Hz, ⁴J(F⁴,H^{2,6}) = 4 Hz, 4-FC₆H₄, 1F); -128,4 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -140,1 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 8 Hz, p-C₆F₅, 1F); -156,0 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

[BF₄]⁻ δ = -147,8 ppm (s, Δδ(¹⁰BF₄-¹¹BF₄) = 0,056 ppm, BF₄, 4F)

Molares Verhältnis des Kations^a: [BF₄]⁻ = 100 : 104

^aDas Integral des Kations ([4-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ δ = 8,2 ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ = 9 Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4)$ = 5 Hz, $\text{H}^{2,6}$, 2H); 7,6 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4)$ = 8 Hz, $\text{H}^{3,5}$, 2H)

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{4-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ δ = 167,2 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4)$ = 256 Hz, 4- FC_6H_4 , C^4), 147,9 ppm (dm, C_6F_5 , $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2)$ = 257 Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6)$ = 257 Hz, $\text{C}^{2,6}$); 147,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4)$ = 260 Hz, C_6F_5 , C^4); 139,3 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3)$ = 258 Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5)$ = 258 Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$); 132,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2)$ = 173 Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6)$ = 173 Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{2,6}$); 130,1 ppm (m, 4- FC_6H_4 , C^1); 120,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3)$ = 171 Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5)$ = 171 Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{3,5}$); 107,3 ppm (t, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6})$ = 23 Hz, C_6F_5 , C^1)

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ δ = -1,4 ppm (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 3 Hz)

Raman Spektrum (20 °C):

84(50), 120(26), 168(56), 183(27), 232(55), 295(17), 346(24), 382(21), 441(20), 491(41), 523(6), 567(13), 586(20), 619(11), 760(21), 778(100), 806(18), 989(10), 1022(6), 1098(7), 1164(6), 1236(5), 1293(3), 1400(3), 1473(3), 1517(4), 1570(5), 1591(4), 1636(7), 3078(10), 3104(8), 3144(4) cm^{-1} .

4.8 **3-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)difluoriod(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften**

4.8.1 **Synthese von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$**

Eine gekühlte ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (281 mg, 0,94 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde unter starkem Rühren mit einer ebenfalls gekühlten ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (0,85 mmol) in CH_2Cl_2 (1,2 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 120 min auf $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dabei bildete sich eine schwach gelbe Suspension. Der Feststoff wurde bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach Abtrennung der Mutterlauge mit CH_2Cl_2 (3 mL) versetzt und 30 min gerührt. Die Waschphase wurde vom Feststoff separiert und der Feststoff im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}\text{ hPa}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) getrocknet. Der Gehalt an CH_2Cl_2 im Feststoff wurde durch Integralvergleich ^1H -NMR-spektroskopisch zu 0,4 bestimmt. Die Röntgenstrukturanalyse beschreibt das Salz als co-Kristallisat mit 0,5 CH_2Cl_2 . Ausbeute: $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot 0,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (305 mg, 0,0555 mmol, 61 %).

$[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

DSC (5,5 mg): T_{Onset} bei $96,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (endothermer Effekt, Verlust von CH_2Cl_2); T_{Maximum} bei $102,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ und T_{Onset} bei $134,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei $135,4\text{ }^{\circ}\text{C}$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$

$[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = -73,6\text{ ppm}$ (t, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 11\text{ Hz}$, IF_2 , 2F); $-102,9\text{ ppm}$ (m, 1F, 3- FC_6H_4); $-126,7\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 71\text{ Hz}$, o- C_6F_5 , 2F); $-138,4\text{ ppm}$ (ttt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 8\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(\text{IF})}) = 2\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-155,1\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -147,7\text{ ppm}$ (s, BF_4 , 4F)

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = 8,0$ ppm (mü, H^2 , 1H); 8,0 ppm (mü, H^6 , 1H); 8,0 ppm (mü, H^5 , 1H); 7,7 ppm (m, H^4 , 1H)

CH_2Cl_2 $\delta = 5,4$ ppm (s)

Molares Verhältnis $[(\text{3-FC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ : \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 : 42$

^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = 164,4$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 257$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^3), 147,9 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 264$ Hz, C_6F_5 , C^4); 146,8 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 261$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 261$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{2,6}$); 139,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 255$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 255$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$); 135,8 ppm (m, 3- FC_6H_4 , C^1); 134,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^5); 127,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 178$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^6); 124,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 168$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^4); 118,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 177$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^2); 114,0 ppm (m, C_6F_5 , C^1)

^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,3$ ppm (s, BF_4)

Raman Spektrum (20 °C):

84(100), 132(39), 154(21), 179(47), 242(39), 270(32), 349(13), 381(28), 440(24), 493(45), 518(17), 554(90), 587(29), 615(4), 645(13), 766(17), 800(4), 830(9), 994(44), 1039(14), 1071(6), 1102(5), 1167(8), 1226(8), 1277(3), 1410(3), 1476(2), 1518(3), 1572(9), 1596(5), 1636(12), 3092(26) cm^{-1} .

Der Feststoff wurde 5 h bei 20 °C, 30 min bei 80 °C und 5 min bei 95 °C im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa) getrocknet und anschließend mittels DSC und NMR-spektroskopisch untersucht.

DSC (7,8 mg): T_{Onset} bei 132,7 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 140,9 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺ δ = −74,2 ppm (t, ⁴J(F^(IF), F^{2,6}) = 11 Hz, IF₂, 2F); −103,1 ppm (m, 3-FC₆H₄, 1F); −127,0 ppm (br, o-C₆F₅, 2F); −138,5 ppm (ttt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 9 Hz, ⁶J(F⁴, F^(IF)) = 2 Hz, p-C₆F₅, 1F); −155,4 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

[3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ δ = −105,2 ppm (mü, 3-FC₆H₄, 1F); −120,9 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); −142,4 ppm (tt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 6 Hz, p-C₆F₅, 1F); −155,9 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ δ = −105,2 ppm (mü, 3-FC₆H₄, 1F); −128,2 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); −140,0 ppm (tt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 8 Hz, p-C₆F₅, 1F); −156,1 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

[BF₄][−] δ = −146,1 ppm (s, BF₄, 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺ (94 %) : [3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ (2 %) :
[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ (4 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: [BF₄][−]: 100 : 101

^aDie Summe aller Komponenten, die 3-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ([3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺, [3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ und [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

¹H-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺ δ = 8,1 ppm (mü, H², 1H); 8,1 ppm (mü, H⁶, 1H);
8,1 ppm (mü, H⁵, 1H); 7,7 ppm (m, H⁴, 1H)

4.8.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden direkt aus einer CH₂Cl₂-Reaktionslösung von 3-FC₆H₄IF₄ und C₆F₅BF₂ bei Temperaturen ≤ 0 °C erhalten. Zum einen wurde dazu eine gekühlte (−40 °C) Lösung von 3-FC₆H₄IF₄ in CH₂Cl₂ mit einer gekühlten (−78 °C) C₆F₅BF₂/CH₂Cl₂-Lösung versetzt und innerhalb von 70 min auf 0 °C erwärmt. Außerdem wurden Einkristalle in Gegenwart geringer Mengen an CH₃CN in der C₆F₅BF₂/CH₂Cl₂-Lösung erhalten. Dazu wurde eine gekühlte (−30 °C) Lösung von 3-FC₆H₄IF₄ in CH₂Cl₂ mit einer gekühlten (−30 °C)

$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2 \cdot n$ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung versetzt und auf 20 °C erwärmt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

4.8.3 Thermische Stabilität in CH_3CN -Lösung

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (30 mg, 0,055 mmol) in CH_3CN -Lösung (400 μL) wurde ein Inliner mit einer $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ Lösung in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen Wilmad 537 (mit CD_3CN -Lockfilm) über einen Zeitraum von 373 d NMR-spektroskopisch untersucht (Tabelle 38).

Tabelle 38: Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des $[\text{BF}_4]^-$ Anions in einer $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.

Zeit [d]	$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ [mol-%]	$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ [mol-%]	$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ [mol-%]	$\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ [mol-%]	HF [mol-%]	$[\text{BF}_4]^-$ [mol-%]
10 min	97,1	–	2,9	–	–	99,7
4	93,6	2,9	3,5	–	–	99,6
34	88,2	6,1	2,9	2,7	Spuren	101,1
145	69,9	18,8	–	11,3	42,6	102,5
259 ^a	57,5	27,0	–	15,5	55,4	104,2
373 ^b	42,8	35,5	–	21,7	88,8	104,7

^a enthält 10,4 mol-% $\text{3-FC}_6\text{H}_4\text{I}$

^b enthält 13,3 mol-% $\text{3-FC}_6\text{H}_4\text{I}$

4.9 **3-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften**

4.9.1 **Synthese von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]**

4.9.1.1 **Reaktion mit H₂O**

Eine Lösung von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]·0,5 CH₂Cl₂ (102 mg, 0,186 mmol) in CH₃CN (700 µL) wurde bei Raumtemperatur mit H₂O (4 µL, 0,2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Dabei bildete sich ein kristalliner Feststoff. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C) getrocknet. [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN (65 mg, 0,12 mmol, 66 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Der Gehalt an CH₃CN im Feststoff wurde durch Integralvergleich ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]

DSC (2,5 mg): T_{Onset} bei 148,1 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 150,9 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ δ = -105,0 ppm (m, 3-FC₆H₄, 1F); -128,0 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -139,8 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 19 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 8 Hz, p-C₆F₅, 1F); -155,6 ppm (m, m-C₆F₅, 2F)

[BF₄]⁻ δ = -149,1 ppm (s, Δδ(¹⁰BF₄⁻¹¹BF₄) = 0,053 ppm, BF₄, 4F)

Molares Verhältnis des Kations^a: [BF₄]⁻ = 100 : 100

^aDas Integral des Kations ([3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

^{19}F -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = -104,1$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , 1F); $-128,5$ ppm (m, *o*- C_6F_5 , 2F); $-138,3$ ppm (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20$ Hz, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 8$ Hz, *p*- C_6F_5 , 1F); $-155,3$ ppm (m, *m*- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -144,7$ ppm (s, BF_4 , 4F)

 ^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 7,9$ ppm (mü, H^2 , 1H); $7,9$ ppm (mü, H^6 , 1H); $7,9$ ppm (mü, H^5 , 1H); $7,6$ ppm (m, H^4 , 1H)

 ^1H -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 8,0$ ppm (mü, H^2 , 1H); $8,0$ ppm (mü, H^6 , 1H); $8,0$ ppm (mü, H^5 , 1H); $7,6$ ppm (m, H^4 , 1H)

CH_3CN $\delta = 2,0$ ppm (m)

Molares Verhältnis des Kations^a: $\text{CH}_3\text{CN} = 100 : 100$

^aDas Integral des Kations ($[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

 ^{13}C -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 164,6$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 257$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^3), $148,2$ ppm (dmü, C_6F_5 , C^4); $148,1$ ppm (dmü, C_6F_5 , $\text{C}^{2,6}$); $139,3$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 259$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 259$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$); $134,7$ ppm (m, 3- FC_6H_4 , C^1); $134,4$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 171$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^5); $125,1$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 172$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^6); $123,7$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 167$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^4); $116,4$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 169$ Hz, 3- FC_6H_4 , C^2); $107,2$ ppm (t, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^{2,6}) = 23$ Hz, C_6F_5 , C^1)

CH_3CN $\delta = 118,3$ ppm (m, CN); $1,5$ ppm (q, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 135$ Hz, CH_3)

 ^{11}B -NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -0,1$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz)

Raman Spektrum (20 °C):

84(35), 137(12), 177(24), 215(23), 247(55), 279(5), 347(6), 382(10), 439(11), 490(18), 518(5), 538(3), 584(14), 648(29), 765(100), 831(7), 928(5), 995(29), 1074(3), 1168(3), 1216(5), 1372(3), 1399(3), 1592(3), 1639(5), 2271(16), 2303(3), 2945(20), 3090(17) cm⁻¹.

4.9.1.2 Reaktion mit ((CH₃)₃Si)₂O

Eine Lösung von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]·0,5 CH₂Cl₂ (88 mg, 0,16 mmol) in CH₃CN (500 µL) wurde bei Raumtemperatur mit ((CH₃)₃Si)₂O (40 µL, 0,19 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Dabei bildete sich eine farblose Suspension. Anschließend wurde die Mutterlauge vom Feststoff separiert und der Feststoff im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C) getrocknet. [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN (59 mg, 0,11 mmol, 69 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN

¹⁹F-NMR in CH₃NO₂ bei 24 °C

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ δ = -104,3 ppm (mü, 3-FC₆H₄, 1F); -128,4 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -138,6 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 8 Hz, p-C₆F₅, 1F); -155,5 ppm (mü, m-C₆F₅, 2F)

[3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ δ = -104,3 ppm (mü, 3-FC₆H₄, 1F); -120,2 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -141,1 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 7 Hz, p-C₆F₅, 1F); -155,5 ppm (mü, m-C₆F₅, 2F)

[BF₄]⁻ δ = -145,3 ppm (s, BF₄, 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ (96 %) : [3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ (4 %)

Molares Verhältnis der Kationen^b: [BF₄]⁻ = 100 : 100

^aDie Summe aller Komponenten, die 3-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ([3-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ und [3-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ in CH_3NO_2 bei $24\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 8,0\text{ ppm}$ (mü, H^2 , 1H); $8,0\text{ ppm}$ (mü, H^6 , 1H); $8,0\text{ ppm}$ (mü, H^4 , 1H); $7,6\text{ ppm}$ (m, H^5 , 1H)

CH_3CN $\delta = 2,0\text{ ppm}$ (m)

Molares Verhältnis des Kations^a: $\text{CH}_3\text{CN} : 100 : 93$

^aDie Summe des Kations ($[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

4.9.1.3 *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von* ***$[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$***

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach mehreren Wochen aus einer CH_3CN -Reaktionslösung von $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot 0,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ mit CH_3OH bei Raumtemperatur erhalten. Dazu wurde eine gekühlte ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot 0,5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ in CH_3CN mit CH_3OH versetzt und auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach mehreren Wochen konnten $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

4.10 2-Fluorphenyl(pentafluorophenyl)difluoriod(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften

4.10.1 Synthese von $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Eine gekühlte ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) Suspension von $2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (329 mg, 1,10 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde unter starkem Rühren in mehreren Portionen mit einer ebenfalls gekühlten ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ (1,10 mmol) in CH_2Cl_2 (1,3 mL) versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dabei verblieb eine Suspension. Der Feststoff wurde nach Abtrennung der Mutterlauge mit CH_2Cl_2 (1 mL) versetzt. Die Waschphase wurde vom Feststoff separiert und der Feststoff im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}\text{ hPa}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) getrocknet. Der Gehalt an CH_2Cl_2 im Feststoff wurde durch Integralvergleich ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Ausbeute: 274 mg ($[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]\cdot 0,1\text{ CH}_2\text{Cl}_2$: 255 mg, 0,488 mmol, 44 %; $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}][\text{BF}_4]$: 19 mg, 0,040 mmol, 4 %)

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

DSC (8,4 mg): T_{Onset} bei $197,4\text{ }^\circ\text{C}$ (exothermer Effekt); T_{Maximum} bei $207,6\text{ }^\circ\text{C}$

^{19}F -NMR in CH_3CN bei $24\text{ }^\circ\text{C}$

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = -66,6\text{ ppm}$ (tdd, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^{2,6}) = 14\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^2) = 14\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^{(\text{IF})}, \text{F}^4) = 2\text{ Hz}$, IF_2 , 2F); $-98,9\text{ ppm}$ (m, 2- FC_6H_4 , 1F); $-125,8\text{ ppm}$ (br, $\Delta\nu_{1/2} = 55\text{ Hz}$, o- C_6F_5 , 2F); $-137,6\text{ ppm}$ (ttt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 21\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 9\text{ Hz}$, $^6J(\text{F}^4, \text{F}^{(\text{IF})}) = 2\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-154,7\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = -94,7\text{ ppm}$ (m, 2- FC_6H_4 , 1F); $-121,1\text{ ppm}$ (m, o- C_6F_5 , 2F); $-142,2\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{F}^{3,5}) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{F}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, p- C_6F_5 , 1F); $-155,8\text{ ppm}$ (m, m- C_6F_5 , 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -147,3\text{ ppm}$ (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ (93 %) : $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (7 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 98$

^aDie Summe aller Komponenten, die 2-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ und $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

¹H-NMR in CH₃CN bei 24 °C

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = 8,2$ ppm (m, H⁵, 1H); 8,0 ppm (m, H⁶, 1H); 7,8 ppm (mü, H⁴, 1H); 7,8 ppm (mü, H³, 1H)

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = 8,3$ ppm (m, H⁵, 1H); 7,8 ppm (mü, H⁶, 1H); 7,5 ppm (m, H³, 1H); 7,4 ppm (m, H⁴, 1H)

CH₂Cl₂ $\delta = 5,4$ ppm (s)

Molares Verhältnis $[(2\text{-FC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+ : \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 : 13$

¹³C-NMR in CH₃CN bei 24 °C

$[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ $\delta = 159,6$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 261$ Hz, 2-FC₆H₄, C²), 148,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 265$ Hz, C₆F₅, C⁴); 147,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 261$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 261$ Hz, C₆F₅, C^{2,6}); 140,5 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 175$ Hz, 2-FC₆H₄, C⁶); 140,0 ppm (dmü, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 253$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 253$ Hz, C₆F₅, C^{3,5}); 132,2 ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173$ Hz, 2-FC₆H₄, C⁵); 129,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 171$ Hz, 2-FC₆H₄, C⁴); 125,7 ppm (m, 2-FC₆H₄, C¹); 120,8 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 174$ Hz, 2-FC₆H₄, C³); 113,5 ppm (m, C₆F₅, C¹)

¹¹B-NMR in CH₃CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,3$ ppm (s, BF₄)

Raman Spektrum (20 °C):

83(81), 136(35), 159(21), 175(25), 194(33), 210(20), 220(22), 244(18), 271(23), 353(11), 363(10), 374(15), 383(17), 441(19), 463(13), 494(28), 532(21), 556(100), 587(23), 617(5), 638(16), 680(4), 703(4), 762(15), 803(4), 823(17), 1005(13), 1041(14), 1106(4), 1134(5), 1167(6), 1237(8), 1271(6), 1297(5), 1408(5), 1497(4), 1522(3), 1575(8), 1593(4), 1636(9) cm⁻¹.

4.11 **2-Fluorphenyl(pentafluorphenyl)iodosyl(V)-tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften**

4.11.1 **Synthese von [2-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]**

4.11.1.1 **Reaktion mit ((CH₃)₃Si)₂O**

Ein Salzgemisch (90 mg) aus [2-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄] (84 mg, 0,16 mmol) und [2-FC₆H₄(C₆F₅)I][BF₄] (6 mg, 0,01 mmol) wurde bei Raumtemperatur in CH₃CN (300 µL) gelöst und mit ((CH₃)₃Si)₂O (44 µL, 0,21 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 90 min wurde die Lösung im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C, 60 min) eingengt. Der farblose Feststoff wurde zweimal in CH₂Cl₂ (je 100 µL) suspendiert und anschließend im Vakuum (3·10⁻² hPa, 20 °C, 30 min) bis zur Trockene eingengt. Der farblose Feststoff (79 mg) war frei von CH₃CN: ([2-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]: 69 mg, 0,14 mmol, 88 %; [2-FC₆H₄(C₆F₅)I][BF₄]: 9 mg, 0,02 mmol).

[2-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]

DSC (8,58 mg): T_{Onset} bei 126,5 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 140,3 °C und T_{Onset} bei 197,2 °C (endothermer Effekt); T_{Maximum} bei 202,9 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[2-FC₆H₄(C₆F₅)IO]⁺ δ = -100,2 ppm (m, 2-FC₆H₄, 1F); -131,1 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -140,8 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 7 Hz, p-C₆F₅, 1F); -156,0 ppm (mü, m-C₆F₅, 2F)

[2-FC₆H₄(C₆F₅)I]⁺ δ = -94,7 ppm (m, 2-FC₆H₄, 1F); -121,2 ppm (m, o-C₆F₅, 2F); -142,4 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,F^{2,6}) = 6 Hz, p-C₆F₅, 1F); -156,0 ppm (mü, m-C₆F₅, 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -147,9$ ppm (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ (88 %) : $[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ (12 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 102$

^aDie Summe aller Komponenten, die 2- FC_6H_4 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen $[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ und $[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ wurde 100 mol-% gesetzt.

¹H-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 8,1$ ppm (m, H^5 , 1H); 7,9 ppm (m, H^6 , 1H); 7,7 ppm (mü, H^3 , 1H); 7,5 ppm (mü, H^4 , 1H)

$[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = 8,3$ ppm (m, H^5 , 1H); 7,7 ppm (mü, H^6 , 1H); 7,5 ppm (mü, H^3 , 1H); 7,4 ppm (m, H^4 , 1H)

¹H-NMR in CH_3NO_2 bei 24 °C

$[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 8,2$ ppm (m, H^5 , 1H); 7,9 ppm (m, H^6 , 1H); 7,8 ppm (mü, H^3 , 1H); 7,5 ppm (mü, H^4 , 1H)

$[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{I}]^+$ $\delta = 8,3$ ppm (m, H^5 , 1H); 7,8 ppm (mü, H^6 , 1H); 7,5 ppm (mü, H^3 , 1H); 7,4 ppm (m, H^4 , 1H)

¹³C-NMR in CH_3CN bei -30 °C

$[\text{2-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}]^+$ $\delta = 159,3$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 251$ Hz, 2- FC_6H_4 , C^2), 147,2 ppm (dmü, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 253$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{F}^6) = 253$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{2,6}$); 146,9 ppm (dmü, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 253$ Hz, C_6F_5 , C^4); 138,8 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 258$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{F}^5) = 258$ Hz, C_6F_5 , $\text{C}^{3,5}$); 138,7 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 176$ Hz, 2- FC_6H_4 , C^6); 129,4 ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 173$ Hz, 2- FC_6H_4 , C^5); 128,7 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 171$ Hz, 2- FC_6H_4 , C^4); 121,1 ppm (m, 2- FC_6H_4 , C^1); 118,8 ppm (m, 2- FC_6H_4 , C^3); 106,4 ppm (m, C_6F_5 , C^1)

¹¹B-NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,5$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, BF_4)

Raman Spektrum (20 °C):

85(95), 131(43), 166(55), 195(37), 239(100), 281(27), 346(26), 384(26), 441(28),
461(35), 492(49), 530(24), 585(33), 643(45), 683(7), 772(95), 820(18), 1012(16),
1026(17), 1097(5), 1157(6), 1236(10), 1266(9), 1399(4), 1447(5), 1516(4), 1579(7),
1597(7), 1638(11), 2259(1), 2589(1), 2947(4), 3091(38), 3155(5) cm^{-1} .

4.12 *Di(4-fluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften*

Eine gekühlte ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ (1,4 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde in drei Portionen zu einer gekühlten ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) Suspension von $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (410 mg, 1,38 mmol) in CH_2Cl_2 (3,5 mL) gegeben. Sofort bildete sich eine schwarze Suspension, die auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt wurde. Anschließend wurde der schwarze Feststoff von der Mutterlauge separiert, der Feststoff wurde einmal mit CH_2Cl_2 (100 μL) gewaschen und das Produktgemisch (270 mg) im Vakuum ($3\cdot 10^{-2}$ hPa, $24\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min) getrocknet: $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$: 244 mg, 0,54 mmol, 39 %; $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}][\text{BF}_4]$: 26 mg, 0,06 mmol, 5 %). Der Gehalt an CH_2Cl_2 im Feststoff wurde durch Integralvergleich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu 0,1 bestimmt.

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

DSC (5,61 mg): T_{Onset} bei $187,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei $228,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^{19}\text{F-NMR}$ in CH_3CN bei $24\text{ }^{\circ}\text{C}$

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ $\delta = -85,3\text{ ppm}$ (m, IF_2 , 2F); $-100,5\text{ ppm}$ (m, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$, 2F)

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$ $\delta = -104,4\text{ ppm}$ (m, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$, 2F)

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -145,9\text{ ppm}$ (s, BF_4 , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ (91 %) : $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$ (9 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 104$

^aDie Summe aller Komponenten, die $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

¹H-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[(4-FC₆H₄)₂IF₂]⁺ δ = 8,1 ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ = 9 Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4)$ = 4 Hz, H^{2,6}, 4H); 7,6 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4)$ = 8 Hz, H^{3,5}, 4H)

[(4-FC₆H₄)₂I]⁺ δ = 8,1 ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ = 9 Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4)$ = 5 Hz, H^{2,6}, 4H); 7,3 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ = 9 Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4)$ = 9 Hz, H^{3,5}, 4H)

CH₂Cl₂ δ = 5,4 ppm (s, 2H)

Molares Verhältnis [(4-FC₆H₄)₂IF₂]⁺ : CH₂Cl₂ = 100 : 9

¹³C-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[(4-FC₆H₄)₂IF₂]⁺ δ = 167,3 ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4)$ = 258 Hz, C⁴); 133,4 ppm (m, C¹); 133,2 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2)$ = 176 Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6)$ = 176 Hz, C^{2,6}); 120,9 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3)$ = 172 Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5)$ = 172 Hz, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4)$ = 24 Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2)$ = 4 Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6)$ = 4 Hz, C^{3,5})

¹¹B-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[BF₄][−] δ = −1,4 ppm (s, BF₄)

4.13 *Di(4-fluorphenyl)iodosyl(V)tetrafluoroborat: Synthese, thermische und spektroskopische Eigenschaften*

Ein Salzgemisch (87,0 mg) von $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (79,2 mg, 0,18 mmol) und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ (7,8 mg, 0,02 mmol) wurde bei Raumtemperatur in CH_3CN (350 μL) gelöst und mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ (42 μL , 0,20 mmol) versetzt. Da nach 30 min bei RT in der Reaktionslösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch nur eine geringe Fluor-Sauerstoff-Substitution bei $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ detektiert werden konnte, wurde die Reaktionslösung mit H_2O (4 μL , 0,22 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 90 min wurde die Lösung im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 40 min) eingeeengt. Die dabei gebildete zähe Masse wurde dreimal in CH_2Cl_2 (je 100 μL) suspendiert und anschließend im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ hPa, 20 °C, 7 h) bis zur Trockene eingeeengt. Beigefarbener Feststoff (54,8 mg) wurde erhalten: $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}][\text{BF}_4]$ 48,8 mg, 0,12 mmol, 65 %; $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}][\text{BF}_4]$ 6,0 mg, 0,015 mmol).

Reaktionsansatz von $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ nach 30 min bei 20 °C

^{19}F -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}]^+$	$\delta = -102,7$ ppm (m, 4- FC_6H_4 , 2F)
$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$	$\delta = -85,3$ ppm (m, IF_2 , 2F); $-100,5$ ppm (m, 4- FC_6H_4 , 2F)
$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$	$\delta = -104,4$ ppm (m, 4- FC_6H_4 , 2F)
$[\text{BF}_4]^-$	$\delta = -145,6$ ppm (s, $\Delta\delta(^{10}\text{BF}_4 - ^{11}\text{BF}_4) = 0,059$ ppm, BF_4 , 4F)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	$\delta = -155,9$ ppm (dez, $^3J(\text{F}, \text{H}) = 7$ Hz, SiF)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ (89 %) : $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}]^+$ (< 1 %) : $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$ (10 %) : $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (9 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: $[\text{BF}_4]^- = 100 : 100$

^aDie Summe aller Komponenten, die 4- FC_6H_4 -Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ($[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}]^+$, $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2]^+$ und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$) wurde 100 mol-% gesetzt.

**Reaktionsansatz von [(4-FC₆H₄)₂IF₂][BF₄] mit ((CH₃)₃Si)₂O/H₂O
nach 90 min bei 20 °C**

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[(4-FC ₆ H ₄) ₂ IO] ⁺	δ = -103,0 ppm (m, 4-FC ₆ H ₄ , 2F)
[(4-FC ₆ H ₄) ₂ I] ⁺	δ = -104,5 ppm (m, 4-FC ₆ H ₄ , 2F)
[BF ₄] ⁻	δ = -146,2 ppm (s, Δδ(¹⁰ BF ₄ - ¹¹ BF ₄) = 0,059 ppm, BF ₄ , 4F)
(CH ₃) ₃ SiF	δ = -155,9 ppm (dez, ³ J(F,H) = 7 Hz, SiF)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: [(4-FC₆H₄)₂IO]⁺ (90 %) : [(4-FC₆H₄)₂I]⁺ (10 %) : (CH₃)₃SiF (190 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: [BF₄]⁻ = 100 : 100

^aDie Summe aller Komponenten, die 4-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ([[(4-FC₆H₄)₂IO]⁺, [(4-FC₆H₄)₂IF₂]⁺ und [(4-FC₆H₄)₂I]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

[(4-FC₆H₄)₂IO][BF₄]

DSC (1,14 mg): T_{Onset} bei 160,6 °C (exothermer Effekt, Zersetzung); T_{Maximum} bei 183,0 °C.

¹⁹F-NMR in CH₃CN bei 24 °C

[(4-FC ₆ H ₄) ₂ IO] ⁺	δ = -102,7 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,H ^{3,5}) = 8 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,H ^{2,6}) = 5 Hz, 4-FC ₆ H ₄ , 2F)
[(4-FC ₆ H ₄) ₂ I] ⁺	δ = -104,4 ppm (tt, ³ J(F ⁴ ,H ^{3,5}) = 8 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,H ^{2,6}) = 5 Hz, 4-FC ₆ H ₄ , 2F)
[BF ₄] ⁻	δ = -145,9 ppm (s, Δδ(¹⁰ BF ₄ - ¹¹ BF ₄) = 0,055 ppm, BF ₄ , 4F)

Molare Verhältnisse

der Produkte^a: [(4-FC₆H₄)₂IO]⁺ (89 %) : [(4-FC₆H₄)₂I]⁺ (11 %)

Molares Verhältnis Kationen^b: [BF₄]⁻ = 100 : 99

^aDie Summe aller Komponenten, die 4-FC₆H₄-Gruppen enthalten, wurde 100 % gesetzt.

^bDie Summe der Kationen ([[(4-FC₆H₄)₂IO]⁺ und [(4-FC₆H₄)₂I]⁺) wurde 100 mol-% gesetzt.

^1H -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}]^+$ $\delta = 8,0$ ppm (dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9$ Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5$ Hz, $\text{H}^{2,6}$, 4H); 7,4 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 9$ Hz, $\text{H}^{3,5}$, 4H)

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$ $\delta = 8,1$ ppm dd, $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9$ Hz, $^4J(\text{H}^{2,6}, \text{F}^4) = 5$ Hz, $\text{H}^{2,6}$, 4H); 7,3 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 9$ Hz, $^3J(\text{H}^{3,5}, \text{F}^4) = 9$ Hz, $\text{H}^{3,5}$, 4H)

 ^{13}C -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IO}]^+$ $\delta = 166,7$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 255$ Hz, 4- FC_6H_4 , C^4); 131,5 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 172$ Hz, $^2J(\text{C}^2, \text{H}^3) = 10$ Hz, $^2J(\text{C}^6, \text{H}^5) = 10$ Hz, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 7$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{2,6}$); 130,8 ppm (m, 4- FC_6H_4 , C^1); 119,8 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 171$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 171$ Hz, $^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24$ Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2) = 4$ Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 4$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{3,5}$)

$[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{I}]^+$ $\delta = 165,9$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 249$ Hz, 4- FC_6H_4 , C^4); 139,1 ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172$ Hz, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 172$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{2,6}$); 120,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 168$ Hz, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 168$ Hz, 4- FC_6H_4 , $\text{C}^{3,5}$); 107,7 ppm (m, 4- FC_6H_4 , C^1)

 ^{11}B -NMR in CH_3CN bei 24 °C

$[\text{BF}_4]^-$ $\delta = -1,3$ ppm (s, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, BF_4)

5 Zusammenfassung

Im Zentrum dieser methodisch präparativen Arbeit steht ein neuer Syntheseweg, ausgehend von Aryliod(V)tetrafluoriden eine weitere Arylgruppe einzuführen unter Bildung von Salzen des Typs $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IF}_2][\text{BF}_4]$. Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Reihe neuer Diaryldifluoriod(V)-Salze dargestellt werden. Als geeignete Methode zur Darstellung dieser Salze erwies sich, ausgehend von Aryliod(V)tetrafluorid ArIF_4 ($\text{Aryl} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2- FC_6H_4 , 3- FC_6H_4 , 4- FC_6H_4), die Einführung einer zweiten Arylgruppe durch Fluor-Aryl-Substitution mit dem Lewissauren Arylüberträger ArBF_2 ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$, 4- FC_6H_4). Mit dieser allgemein anwendbaren Reaktion wurde ein einfacher Syntheseweg zu bisher nicht bekannten symmetrischen und asymmetrischen Diaryldifluoriod(V)tetrafluoroboraten aufgezeigt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen $\leq -40^\circ\text{C}$ die Reaktion selbst nach 5 Wochen vernachlässigbar langsam abläuft. Damit haben bei diesen Temperaturen sowohl die Zugaberichtung der Reaktionspartner als auch lokale Konzentrationsverhältnisse keinen Einfluss auf das Produktbild. Durch Temperaturerhöhung der Reaktionsmischungen in CH_2Cl_2 (langsames Erwärmen der Reaktionsmischung) von $\leq -30^\circ\text{C}$ bis Raumtemperatur ($\geq 2\text{ h}$) konnten im Fall von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ Salze mit dem Diaryldifluoriod(V)-Kation in Form von Kristallen isoliert und durch Röntgenbeugung strukturell untersucht werden. Die neuartigen Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen, darunter auch $[2\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ wurden mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und Dynamischer Differenzkalometrie (DSC) vollständig charakterisiert.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse verschiedener Aryliod(V)-Verbindungen zeigen dabei deutlich den Einfluss des Fluor-Substituenten in der x- FC_6H_4 -Gruppe und seiner Positionen auf die elektronischen Verhältnisse im Molekül bzw. im Kation.

In den Festkörperstrukturen der Diaryldifluoriod(V)tetrafluoroborate werden ausgeprägte Kationen-Anionen-Kontakte gefunden, die zu strukturell vergleichbaren, an Oktaedern angelehnte Anordnungen des Iod(V)-Zentrums führen.

Die Darstellung der ersten Bis(perfluoraryl)difluoriod(V)-Verbindung $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ wurde immer begleitet von der Bildung des reduzierten Nebenproduktes $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$. Zur Reinigung wurde ein Weg gefunden, bei dem das Gemisch dieser in CH_2Cl_2 unlöslichen Iod(V)- und Iod(III)-Salze in CH_2Cl_2 suspendiert, mit einer CH_2Cl_2 Lösung von $[NBu_4][C_6F_5BF_3]$ versetzt wurde. Dabei löst sich die Iod(III)-Verbindung vollständig und ein Teil der Iod(V)-Verbindung. Der zurückbleibende Feststoff enthielt reines $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$. Die Ursache der Reduktion des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations zur Iod(III)-Verbindung $[(C_6F_5)_2I][BF_4]$ und die ablaufende Redoxreaktion konnten nicht zweifelsfrei geklärt werden. Nur Hinweise auf mögliche Reduktionsmittel konnten ausgemacht werden. Die entstehenden Fluorierungsprodukte (Oxidationsprodukte) wurden nicht gefunden. Angemerkt werden muss an dieser Stelle, dass im Fall von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ im Vergleich zu $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ in CH_3CN -Lösung verstärkt die Bildung des Reduktionsproduktes $[(C_6F_5)_2I]^+$ beobachtet wird. Während in einer CH_3CN -Lösung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ selbst nach einem Jahr noch 41 mol-% des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations detektiert werden konnte, enthielt die Lösung im Fall von $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]$ bereits nach 42 Tagen kein $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation mehr. Dieses Ergebnis deutet auf eine aktive Beteiligung des $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anions am Reduktionsprozess hin. Für den Verlauf der Reduktion werden mögliche Reaktionswege unter Beteiligung des $[C_6F_5BF_3]^-$ -Anions aufgezeigt.

Untersuchungen zu Fluor-Substitutionsreaktionen an der hypervalenten IF_2 -Triade im $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation haben gezeigt, dass die Umsetzung mit den schwachen Lewisäuren $(CH_3)_3SiCN$ bzw. $(CH_3)_3SiCl$ in CH_3CN nicht zur Substitution der hypervalent an Iod gebundenen Fluoratome führt, sondern alternative oder konsekutive Reaktionswege beschritten werden. Während der Umsetzung mit $(CH_3)_3SiCN$ kommt es zur Substitution der Fluoratome im „labilen“ $[BF_4]^-$ -Anion und somit zur Bildung von Cyanofluoroboraten $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_n(CN)_{4-n}]$ ($n = 1, 2$ und 3). Dagegen gibt es bei der Umsetzung von $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4]$ mit $(CH_3)_3SiCl$ keinen Hinweis auf eine Fluor-Chlor-Substitution am $[BF_4]^-$ -Anion (Bildung von gemischten Fluorchloroboraten). Auch wird kein $[(C_6F_5)_2IClF]^+$ - bzw. $[(C_6F_5)_2ICl_2]^+$ -Kation beobachtet. Das Hauptprodukt in der Reaktionslösung $[(C_6F_5)_2I]^+$ zusammen mit dem Nebenprodukt $(CH_3)_3SiF$ spricht für die Reduktion von Iod(V) zu Iod(III) durch negativ polarisiertes Chlor. Es konnte aber kein Beweis für das Durchlaufen eines Iod(V)-Cl-Zwischenproduktes geführt werden.

Während mit den Lewissäuren $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ keine Fluor-Cyano- bzw. Fluor-Chlor-Substitutionsprodukte erhalten wurden, konnte bei der Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit den Alkoholen CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in allen Fällen das Monosubstitutionsprodukt $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OAlk})][\text{BF}_4]$ ($\text{Alk} = \text{CH}_3$, CH_3CH_2 , CF_3CH_2) beobachtet werden. In schnellen Reaktionen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit den Alkoholen CH_3OH bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ konnten die thermisch instabilen Salze mit dem $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OAlk})]^+$ -Kation als farblose Feststoffe isoliert werden. Die Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ führt selbst nach 15 h lediglich zu einem geringen Umsatz (11 mol-% $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]^+$). Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit spiegelt dabei die im Vergleich zum CH_3OH bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ geringere Nukleophilie des Sauerstoffatoms in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wieder.

In einem weiteren Themenkreis wurde zur Abschätzung des Fluorierungspotentials von Diaryldifluorid(V)-Kationen das entsprechende Salz in ausgewählten Fluorierungsreaktionen mit sieben schwachen Reduktionsmitteln: I_2 , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und $\text{Pnic}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Pnic} = \text{P}$, As , Sb , Bi) umgesetzt. Während die Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ in CH_3CN in allen Fällen (< 48 h) zu den entsprechenden Fluorierungsprodukten führt, wird bei der Umsetzung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in aHF selbst nach 8 Tagen bei RT keine oxidative Fluorierung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ beobachtet. Stellvertretend für die Gruppe der asymmetrischen Diaryldifluorid(V)-Verbindungen wurde das am wenigsten elektrophile $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kation mit 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, $\text{Pnic}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (P , As , Sb , Bi) in CH_3CN umgesetzt. Mit Ausnahme von $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wurde in allen Fällen das entsprechende Fluorierungsprodukt in langsamer Reaktion (≤ 11 d) erhalten. Bei der Umsetzung mit $\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ fungiert dieses als C_6F_5 -Gruppenüberträger. Über die instabile Zwischenstufe 4- $\text{FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2$ resultieren die beobachteten Verbindungen 1,4- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$.

Durch Substitution beider an Iod gebundenen Fluoratome in Diaryldifluorid(V)-Salzen durch ein Sauerstoffatom wurde die Synthese neuer symmetrischer bzw. asymmetrischer Diaryliodosyl(V)-Verbindungen ermöglicht. Als Überträger des Sauerstoff-Nukleophils wurden H_2O und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ genutzt. Im Falle von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$ konnten alternativ aus einer Reaktionslösung von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ mit CH_3OH nach mehreren Wochen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Bildung von

[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄] dürfte dabei aus einer Eliminierungsreaktion von CH₃F aus [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF(OCH₃)] [BF₄] resultieren. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, neue Synthesewege zu symmetrischen und asymmetrischen [Ar(Ar')IF₂][BF₄] und [Ar(Ar')IO][BF₄]-Salzen aufzuzeigen. Der abgestufte elektrophile Charakter der Kationen konnte anhand von Strukturdaten und Reaktivitäten erbracht werden.

6 *Literatur*

- [1] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, 102, 1543-1544.
- [2] H. Kämmerer, *J. Prakt. Chem.* **1862**, 85, 452-464.
- [3] G. Gore, *Proc. R. Soc., London* **1871**, 20, 70-72.
- [4] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, 24, 224-282.
- [5] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1902**, 135, 563-567.
- [6] O. Ruff, R. Keim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 193, 176-186.
- [7] O. Ruff, R. Keim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, 201, 245-258.
- [8] O. Ruff, A. Braidà, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, 220, 43-48.
- [9] A. A. Banks, H. J. Emeléus, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2861-2865.
- [10] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3037-3041.
- [11] H. G. Tepp, *US Pat. Nr. 525968*, **1968**.
- [12] K. H. Hellberg, J. Massonne, *DE Pat. Nr. 2035521*, **1972**.
- [13] J. T. Lilek, *US Pat. Nr. 845695*, **1978**.
- [14] H. J. Frohn, A. Abo-Amer, *DE Pat. Nr. 10232323A1*, **2004**.
- [15] R. C. Lord, M. A. Lynch, W. C. Schumb, E. J. Slowinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 522-527.
- [16] H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1259-1267.
- [17] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339-380.
- [18] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 885-896.
- [19] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1071-1074.
- [20] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. verb. Auflage, 2. Nachdruck, VCH-Verlag, Weinheim, **1976**.
- [21] J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 68-83.
- [22] J. W. Viers, H. W. Baird, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1093-1094.
- [23] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Fluorine Chem.* **1974**, 4, 173-179.
- [24] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 904-908.
- [25] K. O. Christe, R. D. Wilson, E. C. Curtis, W. Kuhlmann, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 533-538.
- [26] E. E. Aynsley, R. Nichols, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 623-626.
- [27] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6493-6495.

- [28] L. M. Yagupol'skii, V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 2813-2814.
- [29] C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3054-3061.
- [30] J. A. Berry, G. Oates, M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 509-511.
- [31] G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 119-124.
- [32] O. R. Chambers, G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 839b-840.
- [33] I. I. Maletina, V. V. Orda, N. N. Aleinikov, B. L. Korsunskii, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1976**, 12, 1371-1372.
- [34] H. J. Frohn, *Chem.-Ztg.* **1984**, 108, 146-147.
- [35] H. J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1251-1256.
- [36] A. G. Massey, E. W. Randall, D. Shaw, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 1244-1245.
- [37] R. Nielinger, *Dissertation, Universität Duisburg*, **1992**.
- [38] C. Willgerrodt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 915-922.
- [39] C. Willgerrodt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 56-58.
- [40] R. K. Freidlina, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk* **1940**, 29, 567-570.
- [41] R. Kasemann, G. Klein, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 29, 99.
- [42] F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H. J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1406-1413.
- [43] M. Schmeißer, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 307-311.
- [44] R. F. Weinland, W. Stille, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2631-2633.
- [45] S. Hoyer, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 989-996.
- [46] V. V. Bardin, G. G. Furin, G. G. Yakobson, *Zh. Org. Khim.* **1980**, 16, 1256-1263.
- [47] D. Naumann, L. Deneken, E. Renk, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 5, 509-519.
- [48] A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3678-3681.
- [49] H. W. Baird, H. F. Giles, *Acta Crystallogr.* **1969**, A25, 115.
- [50] A. Vij, F. S. Tham, V. Vij, W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6397-6403.
- [51] A. Engelbrecht, O. Mayr, G. Ziller, E. Schandara, *Monatsh. Chem.* **1974**, 796-806.

- [52] M. Schmeißer, K. Lang, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 156.
- [53] E. E. Aynsley, S. Sampath, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3099.
- [54] I. Masson, E. Race, F. E. Pounder, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1669-1679.
- [55] F. M. Beringer, P. Bodlaender, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2981-2984.
- [56] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1972**, 8, 210-211.
- [57] S. Hoyer, *Dissertation, Freie Universität Berlin*, **2004**.
- [58] A. Bauer, *Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen*, **2003**.
- [59] P. Fritzen, *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, **2003**.
- [60] K. Koppe, *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, **2005**.
- [61] A. Wenda, *Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen*, **2004**.
- [62] H. J. Frohn, M. E. Hirschberg, R. Boese, D. Bläser, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2539-2550.
- [63] J. Böeseken, G. C. C. C. Schneider, *J. Prakt. Chem.* **1931**, 131, 285-288.
- [64] B. A. Arbusow, *J. Prakt. Chem.* **1931**, 131, 357-372.
- [65] J. G. Sharefkin, H. Saltzman, *Org. Synth.* **1963**, 43, 65.
- [66] A. Abo-Amer, *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, **2005**.
- [67] L. Kraszkiewicz, L. Skulski, *Arkivoc* **2003**, 120-125.
- [68] A. Y. Koposov, R. R. Karimov, A. A. Pronin, T. Skurupskaya, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9912-9914.
- [69] P. Kazmierczak, L. Skulski, L. Kraszkiewicz, *Molecules* **2001**, 6, 881-891.
- [70] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2714-2718.
- [71] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,

- R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [72] M. E. Hirschberg, *persönliche Mitteilung* **2009**.
- [73] G. M. Begun, W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2236-2242.
- [74] S. S. Nabiev, *Spectrochim. Acta, Part A* **2000**, *56*, 1589-1611.
- [75] Bruker SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10), SADABS (Version 2.03), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.
- [76] Bruker AXS APEX 2 (Version 2.0-2), Bruker AXS SHELXTL (Version 6.12), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2006**.
- [77] H. J. Frohn, H. Maurer, W. Pahlmann, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 591.
- [78] S. Görg, *Dissertation, Universität Duisburg*, **1994**.
- [79] *Compendium of Chemical Terminology, IUPAC Recommendations*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [80] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1256-1263.
- [81] R. Minkwitz, M. Berkei, M. Studentkowski, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4766-4768.
- [82] H. Oberhammer, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 273-275.
- [83] J. Helber, H. J. Frohn, A. Klose, T. Scholten, *Arkivoc* **2003**, 71-82.
- [84] R. D. Chambers, T. Chivers, D. A. Pyke, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5144-5145.
- [85] H. J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 127-135.
- [86] H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2499-2508.
- [87] L. A. Shundrin, V. V. Bardin, H. J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1253-1257.
- [88] P. Barthen, *Dissertation, Universität Duisburg*, **2002**.
- [89] H. J. Frohn, F. Bailly, D. Welting, V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 301-307.
- [90] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 677-685.

- [91] I. J. Hyams, Lippincott, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 695-702.
- [92] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [93] B. Carlowitz, *Kunststoff-Tabellen*, 4. völlig überarb. und erw. Auflage, Hanser Fachbuch, München, **1995**.
- [94] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* **1986**, 34, 129-145.
- [95] T. Lewe, D. Naumann, G. Nowicki, H. Schneider, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 122-128.
- [96] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.
- [97] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* **1986**, 34, 73-82.
- [98] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1988**, 41, 321-334.
- [99] W. Tyrra, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1949-1951.
- [100] H. J. Frohn, R. Nielinger, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 77, 143-146.
- [101] H. J. Frohn, K. Schrinner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1847-1849.
- [102] V. Bilir, *persönliche Mitteilung* **2009**.
- [103] B3LYP/6-31+G*.
- [104] A. Abo-Amer, H. J. Frohn, C. Steinberg, U. Westphal, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1311-1323.
- [105] H. J. Frohn, W. Pahlmann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 24, 219-231.
- [106] G. Oates, J. M. Winfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 1093-1095.
- [107] G. Oates, J. M. Winfield, O. R. Chambers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1380-1384.
- [108] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [109] W. B. Farnham, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8453-8461.
- [110] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 309-311.
- [111] H. J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4762-4764.
- [112] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry- Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York, **1994**.
- [113] R. E. Hoffmann, *J. Magn. Reson.* **2003**, 163, 325-331.
- [114] J. D. Kennedy, W. McFarlane, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [115] E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3rd ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**.

- [116] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 4, ¹⁹F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [117] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.*, Vol. 5, Wiley, New York, **1967**.
- [118] Bruker, Version 4.0.24, Bruker Optik GmbH, **2002**.
- [119] K. Brandenburg, *Diamond*, Version 2.1e, Crystal Impact GbR, Bonn, **2001**.
- [120] Netsch Proteus, Thermal-Analysis (Version 4.2.1), Netsch Gerätebau GmbH, Selb, **2002**.
- [121] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13877-13883.
- [122] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, *Gaussview*, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, **2007**.
- [123] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
- [124] H. B. North, A. M. Hageman, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, *35*, 352-356.
- [125] R. E. Dodd, P. L. Robinson, *Experimental Inorganic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, New York, **1954**.
- [126] R. D. W. Kemmitt, D. I. Nichols, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2149 - 2152.
- [127] M. Fild, O. Glemser, G. Christoph, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 953.
- [128] G. B. Deacon, I. K. Johnson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 271-273.
- [129] D. F. Evans, M. S. Khan, *Chem. Commun.* **1966**, 67-68.
- [130] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 803-808.
- [131] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [132] F. M. Beringer, E. M. Gindler, *Iodine Abstr. Rev.* **1956**, *3*, 1-70.
- [133] V. V. Lyalin, G. P. Syrova, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1970**, *6*, 1420-1422.
- [134] B. Plesničar, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3267-3271.
- [135] H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2827-2833.
- [136] V. V. Bardin, H. J. Frohn, *Main Group Metal Chemistry* **2002**, *25*, 589-613.
- [137] A. Foris, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 534-555.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Artikeln veröffentlicht:

1. H.-J. Frohn, A. Wenda, U. Flörke, „[(C₆F₅)₂IF₂][BF₄], the First Salt with the Electrophilic Cation [(C₆F₅)₂IF₂]⁺: Synthesis, Reactivity, and Structure“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634(4), 764-770.
2. H.-J. Frohn, M. E. Hirschberg, A. Wenda, V. V. Bardin, „Polyvalent perfluoroorgano- and selected polyfluoroorgano-halogen(III and V) compounds“, *J. Fluorine Chem.*, **2008**, 129(6), 459-473.
3. H.-J. Frohn, A. Wenda, U. Flörke, „A first methodical approach to salts with unsymmetrical fluorophenyl(pentafluorophenyl)difluoroiodonium(V) cations [R_f(R_F)IF₂]⁺ (R_f = x-FC₆H₄, x = 2, 3, 4; R_F = C₆F₅)“, *Tetrahedron*, **2010**, 66(31), 5762-5767.

Vorträge

1. A. Wenda, H.-J. Frohn, „Di(fluorphenyl)difluoriod(V)tetrafluoroborate, [(C₆H_{5-n}F_n)₂IF₂][BF₄]: Synthese, Reaktionen und Strukturen“, 12. Deutscher Fluortag, Schmitten, 4. - 6. September, **2006**.
2. A. Wenda, H. Willner, N. Ignat'ev, „Chemistry of Perfluoroalkyl Phosphinates and Phosphonates“, 2. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar Ionic Liquids, Darmstadt, 16. - 17. September, **2009**.
3. A. Wenda, H. Willner, N. Ignat'ev, „Neue ionische Flüssigkeiten und Leitsalze mit Perfluoralkylfluorophosphat Anionen“, 3. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar Ionic Liquids, Darmstadt, 4. - 5. Oktober, **2010**.

Poster

1. A. Wenda, H.-J. Frohn, „Di(fluorophenyl)difluoriodine(V)Tetrafluoroborates, $[(C_6H_5-nF_n)_2IF_2][BF_4]$ “, 18th International Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen, 30. Juli - 4. August, **2006**.
2. A. Wenda, H.-J. Frohn, U. Flörke, „Synthesis and Transformation of 3-Fluorophenyl iodine(V)Tetrafluoride“, XVth European Symposium on Fluorine Chemistry, Prag, 15. - 20. Juli, **2007**.
3. P. Barthen, A. Wenda, K. Koppe, W. Frank, H. Willner, N. V. Ignat'ev, „New Ionic Liquids and Conducting Salts with Perfluoroalkylfluorophosphate Anions“, 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana, 18. - 23. Juli, **2010**.

Konferenzbeiträge

1. H.-J. Frohn, A. Abo-Amer, C. Steinberg, A. Wenda, „Importance of polyfluororganodifluoroboranes for the introduction of perfluoroorgano groups into strongly oxidizing hypervalent main group element fluorine bonds“, 17th Winter Fluorine Conference, St. Pete Beach, Florida, 9. - 14. Januar, **2005**.
2. H.-J. Frohn, A. Abo-Amer, V. V. Bardin, M. Hirschberg, C. Steinberg, A. Wenda, „From hypervalent xenon difluoride and iodine(III and V) fluorides to onium salts: Recent developments in fluoroorgano xenon(II) and iodine(III and V) chemistry“, 231st ACS Nat. Meeting, Atlanta, 26. - 30. März, **2006**.
3. H.-J. Frohn, M. Hirschberg, C. Steinberg, A. Wenda, „The substitution of iodinebonded fluorine in hypervalent Fluoroorganoiodine(III and V) groups: a suitable approach to iodonium(III and V) salts“, 2nd International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry, Thessaloniki, 1. - 2. Juni, **2006**.

4. H.-J. Frohn, V. V. Bardin, V. Bilir, M. Hirschberg, A. Wenda, „Fluoroorgano onium salts of xenon(II) and iodine(V)“, 234th ACS Nat. Meeting, Boston, 19. - 23. August, **2007**.
5. A. Wenda, E. Bernhardt, H. Willner, N. Ignat'ev, „Chemistry of Perfluoroalkyl Phosphoranes and Phosphates“, 1. Merck-Doktoranden/PostDoc-Seminar Ionic Liquids, Darmstadt, 2. - 3. September, **2008**.
6. N. V. Ignatiev, W. R. Pitner, M. Schulte, M. Schmidt, P. Kirsch, E. Aust, D. Bejan, A. Wenda, H. Willner, „New Low Viscosity Ionic Liquids Synthesis, Properties and Applications“, 3rd Congress on Ionic Liquids, Cairns, 31. Mai - 4. Juni, **2009**.
7. H.-J. Frohn, A. Wenda, „A First Methodical Approach to Salts with Unsymmetrical Di(fluorophenyl)difluoroiodonium(V) Cation $[R_f(R_F)IF_2]^+$ ($R_f = x-C_6H_4$, $x = 2, 3, 4$; $R_F = C_6F_5$)“, 3rd International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry, Bordeaux, 04. - 07. Juli, **2010**.
8. N. V. Ignat'ev, M. Hirschberg, A. Wenda, H. Willner, H.-J. Frohn, „New Convenient Synthesis of $N(CF_3)_2$ Compounds“, 16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana, 18. - 23. Juli, **2010**.

7 *Anhang*

7.1 *Abbildungsverzeichnis*

Abbildung 1:	MO's für eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen- σ -Bindung.	3
Abbildung 2:	DSC-Diagramme von 2-FC ₆ H ₄ IO ₂ , 3-FC ₆ H ₄ IO ₂ und 4-FC ₆ H ₄ IO ₂ .	14
Abbildung 3:	Molekülstruktur von 2-FC ₆ H ₄ IF ₄ .	20
Abbildung 4:	Molekülstruktur von 3-FC ₆ H ₄ IF ₄ .	21
Abbildung 5:	Darstellung der Kettenstruktur von 2-FC ₆ H ₄ IF ₄ .	24
Abbildung 6:	Darstellung der Kettenstruktur von 3-FC ₆ H ₄ IF ₄ .	25
Abbildung 7:	Molekülstruktur von 2-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	30
Abbildung 8:	Molekülstruktur von 3-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	31
Abbildung 9:	Molekülgeometrie von 2-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	32
Abbildung 10:	Molekülgeometrie von 3-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	32
Abbildung 11:	Ausschnitt der Kettenstruktur von 2-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	35
Abbildung 12:	Darstellung der Kettenstruktur von 2-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	35
Abbildung 13:	Darstellung der Kettenstruktur von 3-FC ₆ H ₄ IOF ₂ .	36
Abbildung 14:	Schema zum Ablauf der Fluor-Aryl-Substitution an C ₆ F ₅ IF ₄ mit C ₆ F ₅ BF ₂ .	39
Abbildung 15:	Schema zur Erklärung der [(C ₆ F ₅) ₂ I][BF ₄] Bildung aus (C ₆ F ₅) ₂ IF ₃ und C ₆ F ₅ BF ₂ .	44
Abbildung 16:	¹⁹ F-NMR-Spektrum von [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄] in CH ₃ CN bei 24 °C.	46
Abbildung 17:	¹⁹ F-NMR Resonanzsignal a) der IF ₂ -Gruppe und b) der beiden para-Arylfluoratome F ⁴ in [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂][BF ₄].	47
Abbildung 18:	Molekülstruktur des [(C ₆ F ₅) ₂ IF ₂] ⁺ -Kations .	50

- Abbildung 19:** Molekülgeometrie des $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kations mit zwei intermolekularen I-F-Kontakten. 53
- Abbildung 20:** Die zeitabhängige Abnahme der $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Konzentration beim Lagern einer $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2/CH_3CN$ -Lösung bei Raumtemperatur. 54
- Abbildung 21:** Mögliche Koordinationsmodi von aHF am $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation a) über Wasserstoffbrücken an den axialen Fluoratomen der IF_2 -Gruppe und b) über Fluorbrücken am elektrophilen Iod(V)-Zentrum. 56
- Abbildung 22:** Reaktionsschema zum Ablauf der Fluor-Alkoxy-Substitution am $[(C_6F_5)_2IF_2]^+$ -Kation. 68
- Abbildung 23:** Die zeitabhängige Änderung der Stoffmengen-Konzentration beim Lagern einer $[(C_6F_5)_2IF_2][C_6F_5BF_3]/CH_3CN$ -Lösung bei Raumtemperatur. 72
- Abbildung 24:** Molekülstruktur eines $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kations. 81
- Abbildung 25:** Molekülstruktur (Modifikation a) des $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kations. 82
- Abbildung 26:** Molekülstruktur des $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kations mit drei intermolekularen I-F-Kontakten. 83
- Abbildung 27:** Molekülstruktur des $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2]^+$ -Kations (Modifikation a) mit drei intermolekularen I-F-Kontakten. 84
- Abbildung 28:** Molekülstruktur des $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IO]^+$ -Kations. 95
- Abbildung 29:** Molekülgeometrie des $[3-FC_6H_4(C_6F_5)IO]^+$ -Kations mit weiteren intermolekularen Kontakten. 96
- Abbildung 30:** Edelstahlapparatur zur Darstellung von Iodpentafluorid. 112
- Abbildung 31:** VA-Apparatur zur Handhabung von BF_3 . 130

Anhang	207
Abbildung 32: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.	215
Abbildung 33: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.	215
Abbildung 34: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.	218
Abbildung 35: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.	218
Abbildung 36: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.	222
Abbildung 37: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.	222
Abbildung 38: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.	226
Abbildung 39: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.	226
Abbildung 40: Molekülstruktur (Modifikation b) des [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kations.	241
Abbildung 41: Molekülstruktur des [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂]⁺-Kations (Modifikation b) mit drei intermolekularen I-F-Kontakten.	241

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Charakteristische I-O-Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$, 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ und 4-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IO}_2$.	14
Tabelle 2:	Vergleich der ^{19}F- und ^1H-NMR-Verschiebungswerte von x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (x = 2, 3 und 4).	17
Tabelle 3:	^{13}C-NMR-Verschiebungswerte von x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$.	18
Tabelle 4:	Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$, 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und 4-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$.	19
Tabelle 5:	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$.	22
Tabelle 6:	Ausgewählte Strukturparameter von 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$.	23
Tabelle 7:	Vergleich der ^{19}F- und ^1H-NMR-Verschiebungswerte von x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$, x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (x = 2, 3 und 4).	27
Tabelle 8:	^{13}C-NMR-Verschiebungswerte von x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und x-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ (x = 2 und 3).	28
Tabelle 9:	Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$, 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und 4-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$.	29
Tabelle 10:	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$.	33
Tabelle 11:	Ausgewählte Strukturparameter von 2-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ und 3-$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$.	34

Tabelle 12:	Vergleich der ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN und aHF.	47
Tabelle 13:	Vergleich der ^{13}C-NMR-Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}][\text{BF}_4]$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ in CH_3CN bei 24 °C.	48
Tabelle 14:	Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.	49
Tabelle 15:	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.	51
Tabelle 16:	Ausgewählte Strukturparameter von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.	53
Tabelle 17:	^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ in aHF und CH_3CN.	55
Tabelle 18:	Vergleich der ^{19}F- und ^1H-NMR Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5, CH_2CF_3), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$.	69
Tabelle 19:	Vergleich der ^{13}C-NMR Verschiebungswerte von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}(\text{OR})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5), $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$.	70
Tabelle 20:	Vergleich der ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $[((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2)_2\text{F}][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei -40 °C in CH_3CN.	73
Tabelle 21:	Vergleich der ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4), $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei 24 °C in CH_3CN.	77

Tabelle 22:	Vergleich der ^1H-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4) und $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	78
Tabelle 23:	Vergleich der ^{13}C-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4), $[(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	79
Tabelle 24:	Veränderung der ^{13}C-NMR-Verschiebungswerte beim Übergang von $\text{x-FC}_6\text{H}_4\text{I}$ nach $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	79
Tabelle 25:	Charakteristische Ramanfrequenzen [cm^{-1}] in $[\text{x-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{x} = 2, 3$ und 4).	80
Tabelle 26:	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und den beiden Modifikationen a) und b) von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.	85
Tabelle 27:	Ausgewählte Strukturparameter von $[4\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ und den beiden Modifikationen a) und b) von $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.	86
Tabelle 28:	Vergleich der ^{19}F-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$) bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	91
Tabelle 29:	Vergleich der ^1H-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$) bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	92
Tabelle 30:	Vergleich der ^{13}C-NMR-Verschiebungswerte von $[\text{Ar}(\text{Ar}')\text{IO}][\text{BF}_4]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, 2\text{-FC}_6\text{H}_4, 3\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$; $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5, 4\text{-FC}_6\text{H}_4$) bei $24\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_3CN.	93

Tabelle 31:	Charakteristische IO-Valenzschwingung [cm^{-1}] in [Ar(Ar')IO][BF₄] (Ar = C₆F₅, 2-FC₆H₄, 3-FC₆H₄, 4-FC₆H₄; Ar' = C₆F₅, 4-FC₆H₄)] bei 24 °C.	93
Tabelle 32:	Daten zur Kristallographie und Strukturverfeinerung von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]·CH₃CN.	94
Tabelle 33:	Ausgewählte Strukturparameter von [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].	97
Tabelle 34:	Löslichkeit von C₆F₅IF₄ in CH₂Cl₂ bei unterschiedlichen Temperaturen.	114
Tabelle 35:	Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des [BF₄][−] Anions in [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂/CH₃CN-Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.	136
Tabelle 36:	Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des [BF₄][−] Anions in [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]/aHF-Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.	137
Tabelle 37:	Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des [C₆F₅BF₃][−] Anions in der [(C₆F₅)₂IF₂][C₆F₅BF₃]/CH₃CN-Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.	158
Tabelle 38:	Molare Verhältnisse der Iod(V und III)-Kationen und des [BF₄][−] Anions in einer [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]·CH₃CN-Lösung bei 20 °C als Funktion der Zeit.	177
Tabelle 39:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄.	216
Tabelle 40:	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 2-FC₆H₄IF₄.	216
Tabelle 41:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄.	217

Tabelle 42:	Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄.	217
Tabelle 43:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄.	219
Tabelle 44:	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 3-FC₆H₄IF₄.	219
Tabelle 45:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄.	220
Tabelle 46:	Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄.	221
Tabelle 47:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IOF₂.	223
Tabelle 48:	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 2-FC₆H₄IOF₂.	223
Tabelle 49:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IOF₂.	224
Tabelle 50:	Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IOF₂.	225
Tabelle 51:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂.	227
Tabelle 52:	Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 3-FC₆H₄IOF₂.	227
Tabelle 53:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂.	228
Tabelle 54:	Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂.	228
Tabelle 55:	Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂.	229

Tabelle 56:	Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂.	230
Tabelle 57:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² x 10³) für [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂.	231
Tabelle 58:	Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂.	232
Tabelle 59:	Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	232
Tabelle 60:	Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	234
Tabelle 61:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² x 10³) für [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	236
Tabelle 62:	Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	237
Tabelle 63:	Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	238
Tabelle 64:	Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	239
Tabelle 65:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	240
Tabelle 66:	Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	241
Tabelle 67:	Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	242

Tabelle 68:	Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	243
Tabelle 69:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	245
Tabelle 70:	Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].	247
Tabelle 71:	Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].	247
Tabelle 72:	Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].	248
Tabelle 73:	Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].	249
Tabelle 74:	Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].	250

7.3 Kristallographischer Anhang

7.3.1 2-FC₆H₄IF₄

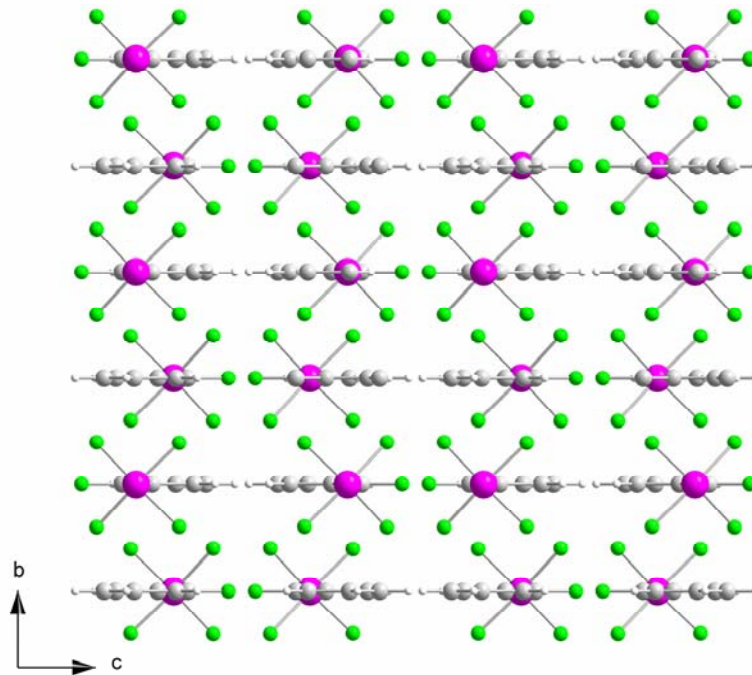


Abbildung 32: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.

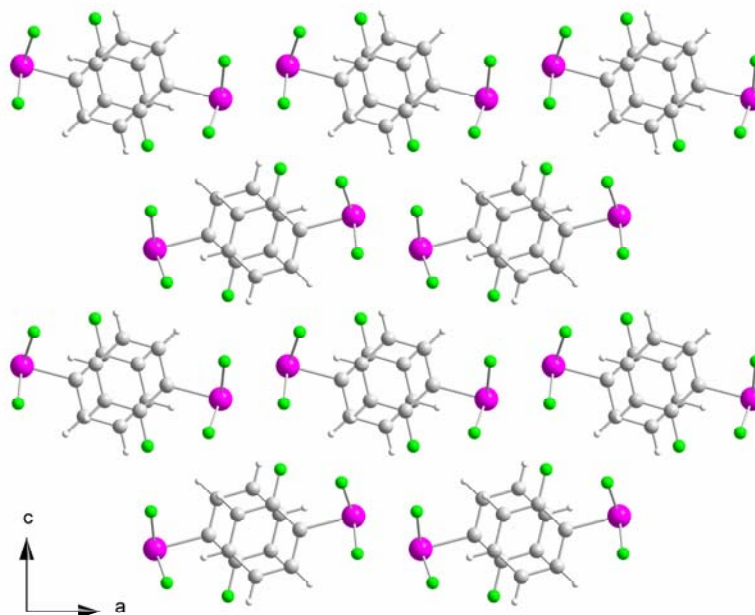


Abbildung 33: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.

Tabelle 39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄.

Atom	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	3736(1)	2500	4458(1)	17(1)
F(1)	987(2)	2500	2887(2)	31(1)
F(2)	3288(1)	496(2)	3323(1)	28(1)
F(3)	3883(1)	523(3)	5697(1)	33(1)
C(1)	1716(3)	2500	4913(2)	16(1)
C(2)	694(3)	2500	4058(2)	19(1)
C(3)	-627(3)	2500	4399(2)	22(1)
C(4)	-959(3)	2500	5601(3)	23(1)
C(5)	49(3)	2500	6466(2)	23(1)
C(6)	1396(3)	2500	6126(3)	20(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 40: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 2-FC₆H₄IF₄.

I(1)-I(1A)	4,080(2)	F(2)-I(1)-F(3)	89,72(8)
I(1)-F'(2)	1,9202(12)	F'(3)-I(1)-F(3)	88,11(12)
I(1)-F(2)	1,9202(12)	F'(2)-I(1)-C(1)	86,48(6)
I(1)-F'(3)	1,9415(16)	F(2)-I(1)-C(1)	86,48(6)
I(1)-F(3)	1,9415(16)	F'(3)-I(1)-C(1)	84,09(6)
I(1)-C(1)	2,069(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120,2(2)
F(1)-C(2)	1,342(3)	C(2)-C(1)-I(1)	122,38(19)
C(1)-C(2)	1,395(4)	C(6)-C(1)-I(1)	117,43(18)
C(1)-C(6)	1,394(4)	F(1)-C(2)-C(3)	118,7(2)
C(2)-C(3)	1,366(4)	F(1)-C(2)-C(1)	120,9(2)
C(3)-C(4)	1,386(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120,4(2)
C(4)-C(5)	1,393(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120,0(3)
C(5)-C(6)	1,390(4)	C(3)-C(4)-C(5)	120,3(3)
		C(6)-C(5)-C(4)	120,0(3)
F'(2)-I(1)-F(2)	90,91(8)	C(5)-C(6)-C(1)	119,1(3)
F'(2)-I(1)-F'(3)	89,72(8)		
F(2)-I(1)-F'(3)	170,50(5)		
F'(2)-I(1)-F(3)	170,50(5)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome

F': x, -y+1/2, z

A: -x+1, -y, -z+1

Tabelle 41: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄^a.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	16(1)	21(1)	16(1)	0	2(1)	0
F(1)	28(1)	51(1)	15(1)	0	-4(1)	0
F(2)	29(1)	28(1)	26(1)	-11(1)	7(1)	-1(1)
F(3)	27(1)	43(1)	28(1)	15(1)	4(1)	13(1)
C(1)	17(1)	15(1)	14(1)	0	0(1)	0
C(2)	21(1)	20(1)	15(1)	0	-2(1)	0
C(3)	17(1)	23(1)	25(1)	0	-2(1)	0
C(4)	20(1)	20(1)	29(2)	0	7(1)	0
C(5)	28(1)	24(1)	18(1)	0	8(1)	0
C(6)	22(1)	22(1)	15(1)	0	2(1)	0

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 42: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IF₄.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-1315	2500	3796	26
H(4)	-1893	2500	5825	27
H(5)	-189	2500	7297	28
H(6)	2094	2500	6719	24

7.3.2

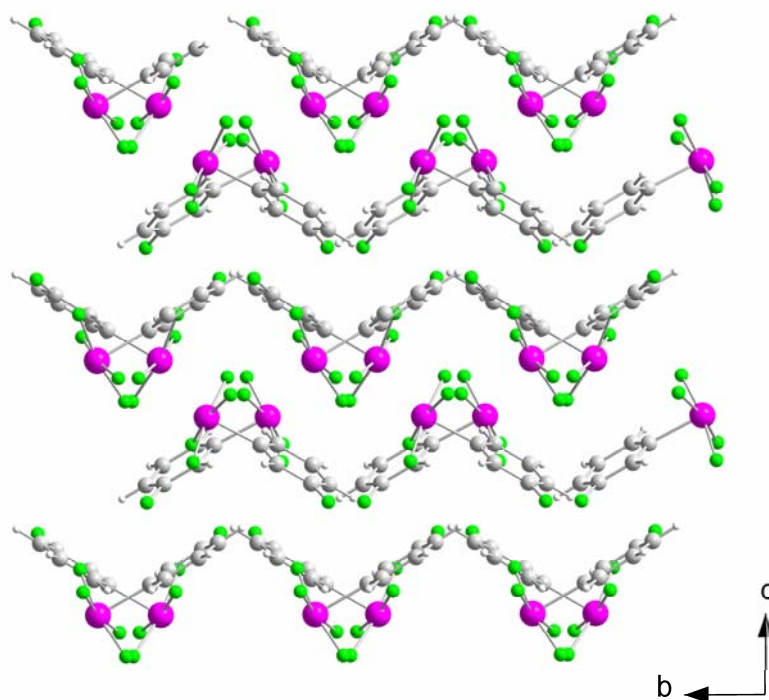
3-FC₆H₄IF₄

Abbildung 34: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.

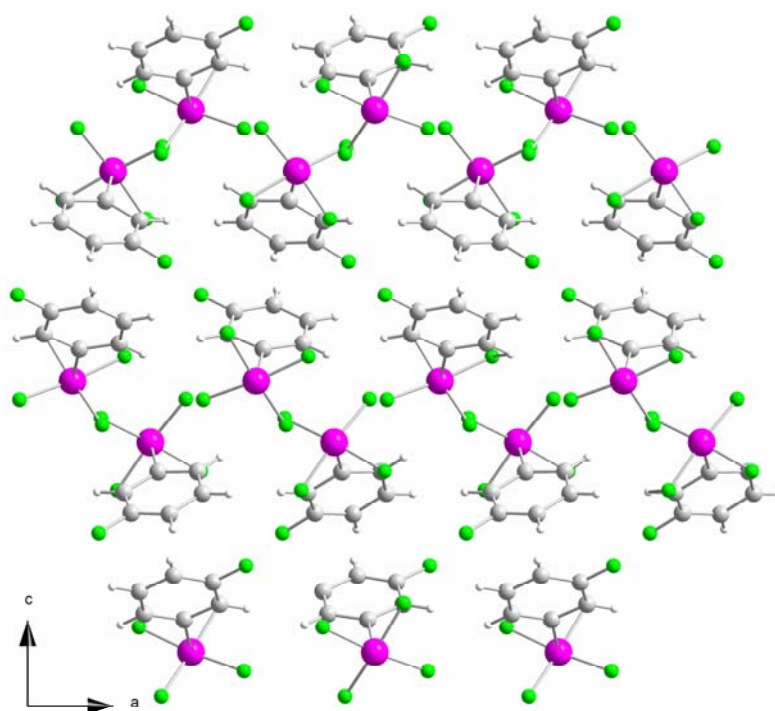


Abbildung 35: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IF₄ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse

Tabelle 43: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	-3009(1)	-11405(1)	-898(1)	19(1)
F(11)	-4376(1)	-12089(2)	-1430(1)	28(1)
F(12)	-2110(1)	-12042(2)	-1778(1)	28(1)
F(13)	-1663(1)	-10308(2)	-452(1)	26(1)
F(14)	-3973(1)	-10444(2)	-104(1)	28(1)
F(15)	-1602(2)	-5823(2)	-2563(1)	30(1)
C(11)	-3216(2)	-8932(3)	-1442(2)	18(1)
C(12)	-4287(2)	-8167(4)	-1436(2)	23(1)
C(13)	-4425(3)	-6552(3)	-1835(2)	26(1)
C(14)	-3523(3)	-5780(4)	-2218(1)	23(1)
C(15)	-2485(3)	-6609(3)	-2198(2)	22(1)
C(16)	-2286(2)	-8195(3)	-1817(1)	20(1)
I(2)	-4113(1)	-6444(1)	-4769(1)	20(1)
F(21)	-2696(2)	-7127(2)	-4310(1)	37(1)
F(22)	-3304(2)	-5167(2)	-5578(1)	35(1)
F(23)	-4899(1)	-7266(2)	-3871(1)	29(1)
F(24)	-5554(1)	-5464(2)	-5116(1)	25(1)
F(25)	-5609(2)	-795(2)	-3174(1)	30(1)
C(21)	-3924(2)	-4037(4)	-4173(1)	18(1)
C(22)	-2838(2)	-3375(4)	-4066(2)	21(1)
C(23)	-2707(2)	-1808(4)	-3655(2)	24(1)
C(24)	-3637(3)	-908(4)	-3359(1)	23(1)
C(25)	-4705(2)	-1641(3)	-3481(1)	20(1)
C(26)	-4887(2)	-3194(3)	-3887(1)	20(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 44: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in 3-FC₆H₄IF₄.

I(1)-F(12)	1,9256(16)	C(11)-C(12)	1,385(4)
I(1)-F(11)	1,9291(16)	C(11)-C(16)	1,390(4)
I(1)-F(14)	1,9307(16)	C(12)-C(13)	1,397(4)
I(1)-F(13)	1,9465(16)	C(13)-C(14)	1,381(4)
I(1)-C(11)	2,083(3)	C(14)-C(15)	1,370(4)
F(15)-C(15)	1,354(3)	C(15)-C(16)	1,374(4)

Fortsetzung Tabelle 44

C(15)-C(16)	1,374(4)	C(11)-C(12)-C(13)	117,0(3)
I(2)-F(21)	1,9222(18)	C(14)-C(13)-C(12)	120,6(3)
I(2)-F(23)	1,9225(16)	C(15)-C(14)-C(13)	119,3(3)
I(2)-F(24)	1,9454(16)	F(15)-C(15)-C(14)	118,8(2)
I(2)-F(22)	1,9510(17)	F(15)-C(15)-C(16)	117,8(3)
I(2)-C(21)	2,081(3)	C(14)-C(15)-C(16)	123,3(3)
F(25)-C(25)	1,349(3)	C(15)-C(16)-C(11)	115,6(3)
C(21)-C(22)	1,384(4)	F(21)-I(2)-F(23)	89,66(8)
C(21)-C(26)	1,390(4)	F(21)-I(2)-F(24)	171,21(7)
C(22)-C(23)	1,376(4)	F(23)-I(2)-F(24)	87,25(7)
C(23)-C(24)	1,384(4)	F(21)-I(2)-F(22)	90,36(9)
C(24)-C(25)	1,388(4)	F(23)-I(2)-F(22)	169,00(7)
C(25)-C(26)	1,371(4)	F(24)-I(2)-F(22)	91,10(8)
		F(21)-I(2)-C(21)	85,67(9)
F(12)-I(1)-F(11)	90,62(8)	F(23)-I(2)-C(21)	85,16(9)
F(12)-I(1)-F(14)	171,29(7)	F(24)-I(2)-C(21)	85,87(9)
F(11)-I(1)-F(14)	87,24(7)	F(22)-I(2)-C(21)	83,87(9)
F(12)-I(1)-F(13)	88,54(7)	C(22)-C(21)-C(26)	123,1(2)
F(11)-I(1)-F(13)	169,88(7)	C(22)-C(21)-I(2)	118,2(2)
F(14)-I(1)-F(13)	92,09(7)	C(26)-C(21)-I(2)	118,67(19)
F(12)-I(1)-C(11)	85,27(9)	C(23)-C(22)-C(21)	118,4(3)
F(11)-I(1)-C(11)	85,10(9)	C(22)-C(23)-C(24)	121,0(3)
F(14)-I(1)-C(11)	86,14(9)	C(23)-C(24)-C(25)	118,1(2)
F(13)-I(1)-C(11)	84,79(9)	F(25)-C(25)-C(26)	118,3(2)
C(12)-C(11)-C(16)	124,1(2)	F(25)-C(25)-C(24)	118,2(2)
C(12)-C(11)-I(1)	117,8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	123,5(3)
C(16)-C(11)-I(1)	118,02(19)	C(25)-C(26)-C(21)	115,9(2)

Tabelle 45: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄^a.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	16(1)	18(1)	22(1)	3(1)	1(1)	0(1)
F(11)	23(1)	24(1)	37(1)	2(1)	-6(1)	-6(1)
F(12)	29(1)	25(1)	29(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
F(13)	21(1)	32(1)	26(1)	3(1)	-5(1)	-3(1)
F(14)	29(1)	28(1)	26(1)	5(1)	8(1)	3(1)
F(15)	31(1)	27(1)	32(1)	7(1)	7(1)	-8(1)

Fortsetzung Tabelle 45

C(11)	19(1)	18(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(12)	17(1)	26(1)	26(1)	4(1)	1(1)	0(1)
C(13)	23(1)	23(1)	33(2)	3(1)	0(1)	4(1)
C(14)	32(2)	17(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
C(15)	25(1)	24(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	-9(1)
C(16)	17(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
I(2)	17(1)	18(1)	26(1)	-5(1)	0(1)	-1(1)
F(21)	23(1)	26(1)	63(1)	-7(1)	-11(1)	7(1)
F(22)	40(1)	39(1)	27(1)	-10(1)	13(1)	-11(1)
F(23)	33(1)	24(1)	30(1)	6(1)	0(1)	-8(1)
F(24)	21(1)	26(1)	29(1)	-2(1)	-7(1)	0(1)
F(25)	29(1)	25(1)	37(1)	-5(1)	7(1)	7(1)
C(21)	21(1)	16(1)	16(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(22)	17(1)	25(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(23)	21(1)	28(1)	25(1)	1(1)	-3(1)	-7(1)
C(24)	30(2)	18(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
C(25)	20(1)	20(1)	19(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(26)	15(1)	22(1)	23(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 46: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IF₄.

	x	y	z	U(eq)
H(12A)	-4901	-8715	-1172	28
H(13A)	-5145	-5979	-1843	31
H(14A)	-3621	-4687	-2492	28
H(16A)	-1561	-8751	-1809	24
H(22A)	-2199	-3987	-4270	25
H(23A)	-1968	-1336	-3574	29
H(24A)	-3546	180	-3079	28
H(26A)	-5627	-3664	-3968	24

7.3.3

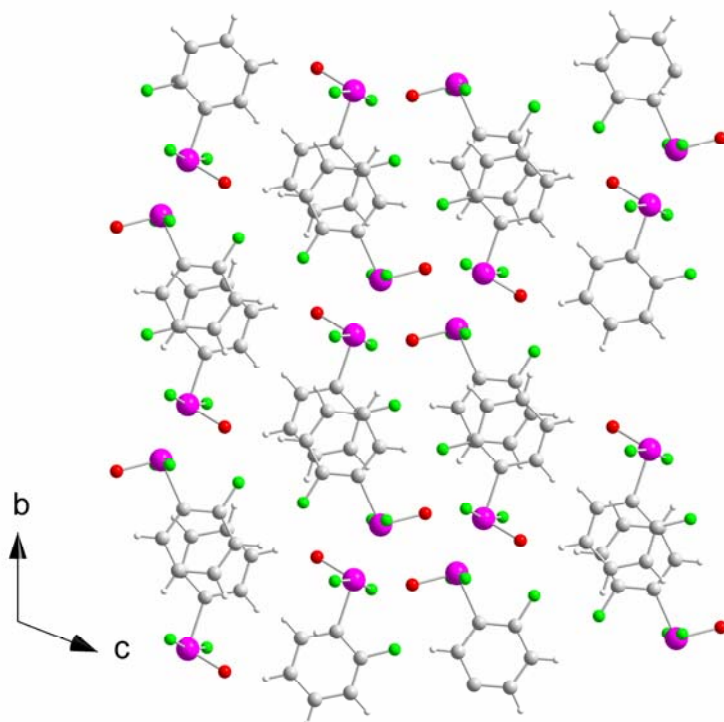
2-FC₆H₄IOF₂

Abbildung 36: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.

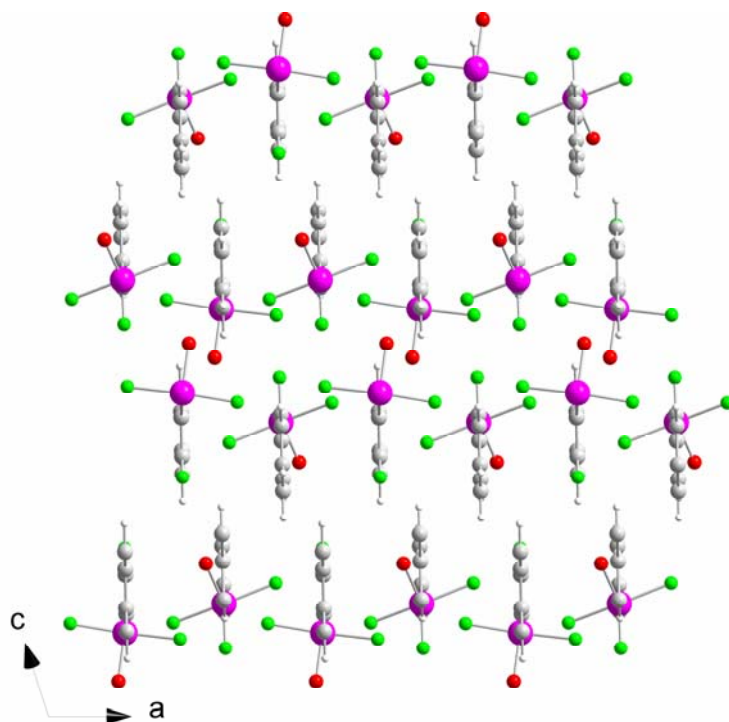


Abbildung 37: Kristallpackung von 2-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.

Tabelle 47: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IOF₂.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	8352(1)	5394(1)	8711(1)	17(1)
F(1)	7023(3)	5097(2)	6094(1)	42(1)
F(2)	10980(2)	5472(2)	8424(1)	30(1)
F(3)	5669(2)	5675(2)	8905(1)	30(1)
O(1)	9459(3)	6565(2)	10218(1)	26(1)
C(1)	7910(3)	7057(2)	7951(2)	18(1)
C(2)	7328(4)	6618(3)	6737(2)	24(1)
C(3)	7065(4)	7678(3)	6197(2)	30(1)
C(4)	7406(4)	9216(3)	6911(2)	29(1)
C(5)	7991(3)	9666(2)	8131(2)	26(1)
C(6)	8252(3)	8587(2)	8670(2)	22(1)
I(11)	2884(1)	2722(1)	7808(1)	20(1)
O(11)	3162(4)	3054(2)	6562(2)	45(1)
F(11)	3516(2)	512(2)	9188(1)	37(1)
F(12)	-67(2)	2368(2)	7164(1)	33(1)
F(13)	5761(2)	2602(2)	8402(2)	41(1)
C(11)	2605(3)	339(2)	7222(2)	22(1)
C(12)	2991(3)	-368(3)	8036(2)	23(1)
C(13)	2839(4)	-1945(3)	7692(2)	31(1)
C(14)	2274(4)	-2786(3)	6486(3)	38(1)
C(15)	1881(4)	-2087(3)	5661(2)	37(1)
C(16)	2061(4)	-499(3)	6024(2)	29(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 48: Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 2-FC₆H₄IOF₂.

I(1)-I(1A)	3,7471(3)	F(1)-C(2)	1,357(3)
I(1)-I(11)	4,1351(2)	C(1)-C(2)	1,378(3)
I(1)-O(1)	1,7741(15)	C(1)-C(6)	1,384(3)
I(1)-F(2)	1,9605(13)	C(2)-C(3)	1,372(3)
I(1)-F(3)	1,9619(13)	C(3)-C(4)	1,389(4)
I(1)-C(1)	2,0762(19)	C(4)-C(5)	1,385(3)

Fortsetzung Tabelle 48

C(5)-C(6)	1,388(3)	F(1)-C(2)-C(1)	117,61(19)
I(11)-O(11)	1,7574(17)	C(3)-C(2)-C(1)	121,3(2)
I(11)-F(13)	1,9595(14)	C(2)-C(3)-C(4)	118,0(2)
I(11)-F(12)	1,9616(14)	C(5)-C(4)-C(3)	121,1(2)
I(11)-C(11)	2,085(2)	C(4)-C(5)-C(6)	120,6(2)
F(11)-C(12)	1,343(3)	C(1)-C(6)-C(5)	117,9(2)
C(11)-C(12)	1,373(3)	O(11)-I(11)-F(13)	92,80(9)
C(11)-C(16)	1,382(3)	O(11)-I(11)-F(12)	92,04(9)
C(12)-C(13)	1,383(3)	F(13)-I(11)-F(12)	167,54(6)
C(13)-C(14)	1,391(4)	O(11)-I(11)-C(11)	101,01(9)
C(14)-C(15)	1,377(4)	F(13)-I(11)-C(11)	83,83(7)
C(15)-C(16)	1,391(3)	F(12)-I(11)-C(11)	83,97(7)
		C(12)-C(11)-C(16)	121,1(2)
F(2)-I(1)-C(1)	83,59(7)	C(12)-C(11)-I(11)	119,24(16)
F(3)-I(1)-C(1)	85,13(7)	C(16)-C(11)-I(11)	119,61(16)
C(2)-C(1)-C(6)	121,16(19)	F(11)-C(12)-C(11)	118,2(2)
C(2)-C(1)-I(1)	119,29(15)	F(11)-C(12)-C(13)	120,4(2)
C(6)-C(1)-I(1)	119,53(15)	C(11)-C(12)-C(13)	121,4(2)
F(1)-C(2)-C(3)	121,1(2)	C(12)-C(13)-C(14)	117,3(2)
O(1)-I(1)-F(2)	90,81(7)	C(15)-C(14)-C(13)	121,7(2)
O(1)-I(1)-F(3)	89,48(7)	C(14)-C(15)-C(16)	120,2(2)
F(2)-I(1)-F(3)	168,59(5)	C(11)-C(16)-C(15)	118,2(2)
O(1)-I(1)-C(1)	100,30(7)		

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome

A : -x+2, -y+1, -z+2

Tabelle 49: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 2-FC₆H₄IOF₂^a.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	17(1)	13(1)	22(1)	8(1)	7(1)	3(1)
F(1)	67(1)	26(1)	25(1)	0(1)	10(1)	9(1)
F(2)	25(1)	26(1)	54(1)	24(1)	22(1)	11(1)
F(3)	24(1)	25(1)	48(1)	17(1)	18(1)	8(1)
O(1)	33(1)	20(1)	21(1)	9(1)	2(1)	4(1)
C(1)	19(1)	17(1)	22(1)	10(1)	8(1)	5(1)
C(2)	29(1)	23(1)	21(1)	7(1)	9(1)	6(1)

Fortsetzung Tabelle 49

C(3)	32(1)	40(1)	25(1)	17(1)	10(1)	8(1)
C(4)	24(1)	33(1)	39(1)	26(1)	11(1)	6(1)
C(5)	25(1)	18(1)	37(1)	13(1)	9(1)	4(1)
C(6)	24(1)	19(1)	23(1)	9(1)	8(1)	5(1)
I(11)	20(1)	20(1)	26(1)	12(1)	10(1)	6(1)
O(11)	73(2)	40(1)	44(1)	26(1)	37(1)	13(1)
F(11)	50(1)	38(1)	28(1)	17(1)	14(1)	11(1)
F(12)	23(1)	32(1)	39(1)	13(1)	2(1)	8(1)
F(13)	20(1)	24(1)	81(1)	21(1)	13(1)	6(1)
C(11)	19(1)	20(1)	28(1)	10(1)	10(1)	5(1)
C(12)	20(1)	25(1)	31(1)	14(1)	11(1)	5(1)
C(13)	25(1)	26(1)	51(1)	22(1)	16(1)	8(1)
C(14)	27(1)	20(1)	61(2)	7(1)	15(1)	4(1)
C(15)	30(1)	30(1)	38(1)	1(1)	6(1)	7(1)
C(16)	25(1)	32(1)	28(1)	9(1)	7(1)	9(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 50: Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für 2-FC₆H₄IOF₂.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6658	7366	5352	36
H(4)	7231	9977	6551	34
H(5)	8232	10735	8610	31
H(6)	8641	8883	9515	26
H(13)	3089	-2439	8262	37
H(14)	2179	-3881	6228	45
H(15)	1487	-2695	4834	44
H(16)	1817	12	5464	35

7.3.4

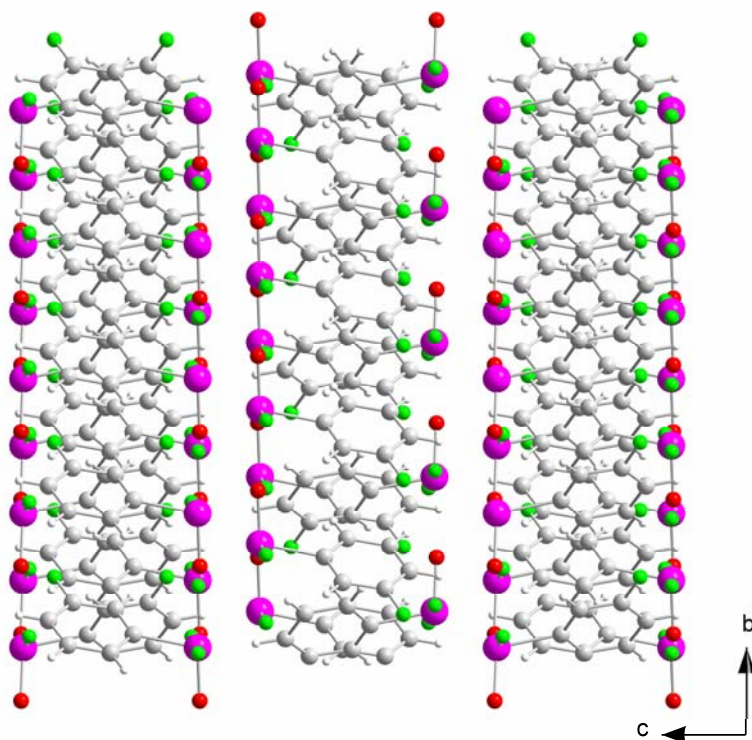
3-FC₆H₄IOF₂

Abbildung 38: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse.

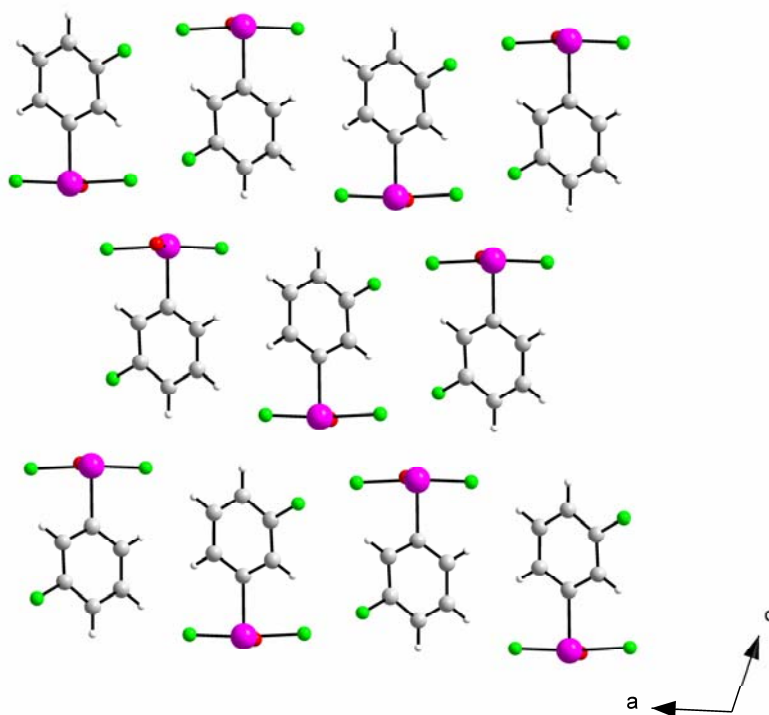


Abbildung 39: Kristallpackung von 3-FC₆H₄IOF₂ mit Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.

Tabelle 51: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	901(1)	1152(1)	659(1)	21(1)
F(1)	771(2)	6386(6)	3685(2)	49(1)
O(11) 0.5	724(3)	-2829(14)	614(3)	26(1)
F(21) 0.5	1732(2)	717(12)	651(3)	27(1)
F(31) 0.5	1(2)	1977(11)	783(3)	24(1)
O(12) 0.5	1235(2)	-2788(12)	742(3)	24(1)
F(22) 0.5	1779(2)	2475(11)	620(3)	23(1)
F(32) 0.5	176(2)	-181(10)	985(3)	24(1)
C(1)	1226(2)	2130(8)	2017(2)	22(1)
C(2)	866(2)	4001(7)	2398(3)	24(1)
C(3)	1103(2)	4493(9)	3297(3)	30(1)
C(4)	1656(2)	3181(9)	3808(2)	32(1)
C(5)	1999(2)	1315(9)	3402(3)	33(1)
C(6)	1788(2)	749(9)	2494(3)	29(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in 3-FC₆H₄IOF₂.

I(1)-O(11)	1,755(6)	O(11)-I(1)-F(21)	96,3(2)
I(1)-F(21)	1,838(4)	O(11)-I(1)-O(12)	35,0(2)
I(1)-O(12)	1,839(5)	F(21)-I(1)-O(12)	61,9(2)
I(1)-F(32)	1,895(4)	O(11)-I(1)-F(32)	61,4(2)
I(1)-F(22)	2,029(4)	F(21)-I(1)-F(32)	152,0(2)
I(1)-F(31)	2,071(4)	O(12)-I(1)-F(32)	92,9(2)
I(1)-C(1)	2,093(3)	O(11)-I(1)-F(22)	118,3(2)
F(1)-C(3)	1,350(5)	F(21)-I(1)-F(22)	22,20(16)
C(1)-C(2)	1,380(5)	O(12)-I(1)-F(22)	84,1(2)
C(1)-C(6)	1,384(5)	F(32)-I(1)-F(22)	166,47(16)
C(2)-C(3)	1,377(5)	O(11)-I(1)-F(31)	88,0(2)
C(3)-C(4)	1,374(6)	F(21)-I(1)-F(31)	173,67(19)
C(4)-C(5)	1,376(6)	O(12)-I(1)-F(31)	121,6(2)
C(5)-C(6)	1,391(6)	F(32)-I(1)-F(31)	29,42(18)

Fortsetzung Tabelle 52

F(22)-I(1)-F(31)	153,58(19)	C(6)-C(1)-I(1)	117,4(3)
O(11)-I(1)-C(1)	104,2(2)	C(3)-C(2)-C(1)	116,1(4)
F(21)-I(1)-C(1)	88,57(18)	F(1)-C(3)-C(4)	119,1(4)
O(12)-I(1)-C(1)	95,69(18)	F(1)-C(3)-C(2)	117,5(4)
F(32)-I(1)-C(1)	81,63(16)	C(4)-C(3)-C(2)	123,5(4)
F(22)-I(1)-C(1)	85,54(15)	C(3)-C(4)-C(5)	118,5(4)
F(31)-I(1)-C(1)	85,84(16)	C(4)-C(5)-C(6)	120,8(4)
C(2)-C(1)-C(6)	123,3(3)	C(1)-C(6)-C(5)	117,8(4)
C(2)-C(1)-I(1)	119,3(3)		

Tabelle 53: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂^a.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	37(1)	11(1)	17(1)	-3(1)	11(1)	-7(1)
F(1)	87(2)	40(2)	27(1)	-8(1)	25(1)	14(1)
C(1)	34(2)	15(2)	17(2)	1(1)	8(1)	-4(1)
C(2)	39(2)	16(2)	19(2)	0(1)	12(2)	0(1)
C(3)	54(2)	18(2)	22(2)	-5(1)	18(2)	-5(2)
C(4)	49(2)	29(2)	15(2)	-2(2)	6(2)	-14(2)
C(5)	34(2)	40(2)	23(2)	6(2)	3(2)	-6(2)
C(6)	32(2)	29(2)	26(2)	2(2)	9(2)	0(2)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 54: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3-FC₆H₄IOF₂.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	477	4897	2060	29
H(4A)	1800	3554	4429	38
H(5A)	2384	403	3745	40
H(6A)	2022	-544	2211	34

7.3.5 $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$

Tabelle 55: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	4043(1)	8766(1)	8927(1)	24(1)
F(1)	5421(3)	9958(3)	7175(2)	35(1)
F(2)	7618(3)	10824(3)	7070(2)	43(1)
F(3)	9057(3)	10784(3)	8593(2)	47(1)
F(4)	8293(3)	9893(4)	10237(3)	54(1)
F(5)	6087(3)	9025(3)	10364(2)	40(1)
F(6)	4140(3)	11473(2)	8504(2)	34(1)
F(7)	2560(3)	12806(3)	7635(3)	47(1)
F(8)	577(3)	11897(3)	6863(3)	55(1)
F(9)	188(3)	9651(3)	6950(3)	48(1)
F(10)	1799(3)	8293(2)	7806(2)	35(1)
F(11)	4315(3)	8007(3)	7744(2)	32(1)
F(12)	3897(3)	9820(2)	9935(2)	32(1)
C(1)	5733(4)	9460(4)	8767(3)	25(1)
C(2)	6117(4)	9910(4)	7935(4)	28(1)
C(3)	7237(5)	10359(4)	7877(4)	30(1)
C(4)	7979(4)	10334(5)	8650(4)	34(1)
C(5)	7582(5)	9889(5)	9488(5)	36(1)
C(6)	6469(5)	9438(5)	9553(4)	31(1)
C(7)	2994(4)	9859(4)	8175(4)	26(1)
C(8)	3166(4)	11012(4)	8135(4)	29(1)
C(9)	2373(5)	11699(5)	7684(5)	37(1)
C(10)	1371(4)	11236(5)	7283(4)	38(1)
C(11)	1176(5)	10084(5)	7319(4)	37(1)
C(12)	1982(5)	9413(4)	7750(4)	31(1)
B(1)	6273(6)	6348(5)	9662(5)	54(2)
F(13)	6448(3)	5541(3)	8988(3)	53(1)
F(14)	5363(3)	7049(3)	9402(4)	68(1)
F(15)	6003(9)	5838(5)	10479(3)	172(4)
F(16)	7258(4)	6982(4)	9791(7)	158(4)
C(100)	-1042(6)	6898(5)	4710(5)	45(1)
Cl(1)	-601(1)	7928(1)	5543(1)	43(1)

Fortsetzung Tabelle 55

Cl(2)	-2545(2)	7041(1)	4447(2)	51(1)
-------	----------	---------	---------	-------

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 56: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [(C₆F₅)₂IF₂][BF₄]·CH₂Cl₂.

I(1)-F(12)	1,902(3)	F(12)-I(1)-C(7)	85,80(17)
I(1)-F(11)	1,923(3)	F(11)-I(1)-C(7)	86,22(17)
I(1)-C(7)	2,047(5)	F(12)-I(1)-C(1)	84,37(16)
I(1)-C(1)	2,081(4)	F(11)-I(1)-C(1)	86,83(16)
F(1)-C(2)	1,330(6)	C(7)-I(1)-C(1)	102,71(19)
F(2)-C(3)	1,337(6)	C(2)-C(1)-C(6)	120,8(4)
F(3)-C(4)	1,326(6)	C(2)-C(1)-I(1)	122,5(4)
F(4)-C(5)	1,328(7)	C(6)-C(1)-I(1)	116,7(4)
F(5)-C(6)	1,320(6)	F(1)-C(2)-C(1)	121,9(4)
F(6)-C(8)	1,329(6)	F(1)-C(2)-C(3)	118,4(5)
F(7)-C(9)	1,329(6)	C(1)-C(2)-C(3)	119,6(5)
F(8)-C(10)	1,327(6)	F(2)-C(3)-C(2)	120,3(5)
F(9)-C(11)	1,329(6)	F(2)-C(3)-C(4)	119,6(5)
F(10)-C(12)	1,343(6)	C(2)-C(3)-C(4)	120,1(5)
C(1)-C(2)	1,362(7)	F(3)-C(4)-C(5)	120,2(5)
C(1)-C(6)	1,387(7)	F(3)-C(4)-C(3)	119,8(5)
C(2)-C(3)	1,368(7)	C(5)-C(4)-C(3)	119,9(5)
C(3)-C(4)	1,375(8)	F(4)-C(5)-C(6)	120,0(6)
C(4)-C(5)	1,372(8)	F(4)-C(5)-C(4)	119,6(5)
C(5)-C(6)	1,362(8)	C(6)-C(5)-C(4)	120,4(5)
C(7)-C(8)	1,379(7)	F(5)-C(6)-C(5)	120,2(5)
C(7)-C(12)	1,390(7)	F(5)-C(6)-C(1)	120,7(5)
C(8)-C(9)	1,364(7)	C(5)-C(6)-C(1)	119,1(5)
C(9)-C(10)	1,374(8)	C(8)-C(7)-C(12)	118,2(5)
C(10)-C(11)	1,381(9)	C(8)-C(7)-I(1)	124,4(4)
C(11)-C(12)	1,350(8)	C(12)-C(7)-I(1)	117,2(4)
B(1)-F(15)	1,339(8)	F(6)-C(8)-C(9)	118,5(4)
B(1)-F(16)	1,349(8)	F(6)-C(8)-C(7)	120,4(4)
B(1)-F(13)	1,363(7)	C(9)-C(8)-C(7)	121,1(5)
B(1)-F(14)	1,367(6)	F(7)-C(9)-C(8)	120,5(5)
C(100)-Cl(2)	1,737(6)	F(7)-C(9)-C(10)	120,0(5)
C(100)-Cl(1)	1,767(6)	C(8)-C(9)-C(10)	119,4(5)

Fortsetzung Tabelle 56

F(8)-C(10)-C(9)	120,1(6)	C(11)-C(12)-C(7)	121,4(5)
F(8)-C(10)-C(11)	119,4(5)	F(15)-B(1)-F(16)	108,6(7)
C(9)-C(10)-C(11)	120,5(5)	F(15)-B(1)-F(13)	108,7(5)
F(9)-C(11)-C(12)	120,7(5)	F(16)-B(1)-F(13)	111,5(6)
F(9)-C(11)-C(10)	119,9(5)	F(15)-B(1)-F(14)	109,6(7)
C(12)-C(11)-C(10)	119,3(5)	F(16)-B(1)-F(14)	108,3(5)
F(10)-C(12)-C(11)	120,3(5)	F(13)-B(1)-F(14)	110,2(5)
F(10)-C(12)-C(7)	118,3(5)	Cl(2)-C(100)-Cl(1)	110,4(4)

Tabelle 57: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{a}}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	25(1)	22(1)	26(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
F(1)	28(2)	55(2)	24(2)	8(1)	-1(1)	-5(1)
F(2)	39(2)	60(2)	30(2)	6(2)	14(1)	-9(2)
F(3)	28(2)	68(2)	45(2)	-7(2)	4(2)	-16(2)
F(4)	35(2)	91(3)	37(2)	1(2)	-13(2)	-10(2)
F(5)	42(2)	50(2)	29(2)	11(1)	-4(1)	-4(2)
F(6)	32(2)	26(1)	45(2)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
F(7)	44(2)	26(2)	72(3)	7(2)	2(2)	1(1)
F(8)	41(2)	52(2)	72(3)	7(2)	-12(2)	17(2)
F(9)	28(2)	60(2)	56(2)	-15(2)	-9(2)	1(2)
F(10)	31(2)	27(2)	48(2)	-15(1)	4(1)	-3(1)
F(11)	32(2)	32(2)	33(2)	-10(1)	2(1)	2(1)
F(12)	33(2)	35(2)	28(2)	-7(1)	4(1)	-4(1)
C(1)	21(2)	27(2)	26(3)	-4(2)	2(2)	1(2)
C(2)	27(2)	31(2)	26(3)	-4(2)	-1(2)	6(2)
C(3)	29(2)	29(3)	32(3)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(4)	20(2)	45(3)	36(3)	-8(2)	3(2)	-5(2)
C(5)	29(3)	46(3)	34(3)	-8(3)	-5(2)	2(2)
C(6)	34(3)	33(3)	27(3)	2(2)	5(2)	7(2)
C(7)	22(2)	29(2)	28(3)	-2(2)	-1(2)	2(2)
C(8)	22(2)	30(3)	34(3)	-3(2)	6(2)	3(2)
C(9)	29(3)	27(2)	53(4)	-3(2)	-2(3)	2(2)
C(10)	29(2)	38(3)	47(3)	1(3)	-5(2)	13(2)
C(11)	29(3)	43(3)	38(3)	-7(2)	-1(2)	4(2)

Fortsetzung Tabelle 57

C(12)	29(3)	30(3)	34(3)	-4(2)	2(2)	0(2)
B(1)	69(4)	33(3)	60(5)	-3(3)	-39(4)	14(3)
F(13)	49(2)	58(2)	51(2)	-14(2)	-2(2)	-7(2)
F(14)	45(2)	36(2)	122(4)	17(2)	-33(2)	-3(2)
F(15)	406(14)	83(4)	27(3)	-4(2)	-26(5)	91(6)
F(16)	68(3)	70(3)	336(11)	-98(5)	-113(5)	31(3)
C(100)	38(3)	44(3)	52(4)	-6(3)	-4(3)	-6(3)
Cl(1)	39(1)	40(1)	51(1)	-5(1)	-6(1)	-3(1)
Cl(2)	43(1)	41(1)	69(1)	0(1)	-12(1)	-9(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 58: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(C_6F_5)_2IF_2][BF_4] \cdot CH_2Cl_2$.

	x	y	z	U(eq)
H(10A)	-567	6985	4125	53
H(10B)	-891	6134	4968	53

7.3.6 $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$

Tabelle 59: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[4-FC_6H_4(C_6F_5)IF_2][BF_4]$.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	6564(1)	8448(1)	2241(1)	24(1)
F(101)	7026(4)	9776(4)	1848(2)	38(1)
F(102)	6328(3)	6964(4)	2525(2)	35(1)
F(103)	5332(3)	6817(4)	1291(2)	40(1)
F(104)	5725(4)	5760(4)	123(3)	47(1)
F(105)	7431(4)	6188(5)	-480(2)	48(1)
F(106)	8762(3)	7616(5)	80(2)	52(1)
F(107)	8453(3)	8586(4)	1291(2)	38(1)
F(108)	10640(4)	8062(5)	3833(3)	62(2)
C(101)	6887(5)	7727(6)	1316(4)	27(1)
C(102)	6197(5)	7001(6)	1010(4)	29(1)

Fortsetzung Tabelle 59

C(103)	6367(5)	6479(6)	403(4)	33(2)
C(104)	7244(5)	6689(7)	95(4)	35(2)
C(105)	7922(5)	7423(7)	386(4)	36(2)
C(106)	7765(5)	7933(7)	1007(4)	32(2)
C(107)	7975(5)	8320(6)	2788(3)	27(1)
C(108)	8291(6)	7309(7)	2977(4)	39(2)
C(109)	9228(6)	7218(7)	3334(5)	44(2)
C(110)	9748(6)	8156(8)	3490(4)	42(2)
C(111)	9413(6)	9165(8)	3313(5)	46(2)
C(112)	8496(6)	9268(9)	2958(4)	46(2)
I(2)	8490(1)	14304(1)	7886(1)	22(1)
F(201)	8068(3)	15630(3)	8293(2)	32(1)
F(202)	8690(3)	12846(3)	7556(2)	27(1)
F(203)	9727(3)	12711(4)	8819(2)	43(1)
F(204)	9346(4)	11597(6)	9976(3)	66(2)
F(205)	7606(4)	11917(5)	10558(3)	56(2)
F(206)	6229(3)	13295(4)	9993(2)	43(1)
F(207)	6555(3)	14343(4)	8806(2)	32(1)
F(208)	4400(4)	14260(5)	6292(3)	59(2)
C(201)	8156(5)	13546(6)	8791(4)	25(1)
C(202)	8858(5)	12853(7)	9102(4)	33(2)
C(203)	8685(6)	12300(8)	9702(4)	42(2)
C(204)	7790(6)	12461(8)	9995(4)	38(2)
C(205)	7094(5)	13163(6)	9702(4)	31(2)
C(206)	7264(5)	13711(5)	9099(4)	24(1)
C(207)	7090(5)	14266(5)	7327(3)	23(1)
C(208)	6732(6)	13290(6)	7080(4)	35(2)
C(209)	5800(7)	13302(8)	6714(5)	46(2)
C(210)	5303(6)	14252(7)	6623(4)	37(2)
C(211)	5677(6)	15227(7)	6871(5)	42(2)
C(212)	6596(6)	15260(6)	7229(5)	39(2)
B(1)	4107(7)	9334(8)	1436(5)	37(2)
F(11)	3427(5)	8905(7)	982(4)	100(3)
F(12)	4035(5)	8856(5)	2099(3)	68(2)
F(13)	5064(4)	9149(5)	1252(3)	56(2)
F(14)	3959(3)	10440(4)	1528(2)	41(1)
B(2)	5989(6)	9701(8)	3741(4)	32(2)

Fortsetzung Tabelle 59

F(21)	6630(4)	9918(5)	4289(3)	63(2)
F(22)	6255(5)	10218(4)	3147(3)	58(2)
F(23)	5027(4)	10000(5)	3863(3)	56(2)
F(24)	6012(4)	8578(4)	3596(2)	41(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 60: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

I(1)-F(101)	1,919(4)	F(208)-C(210)	1,332(9)
I(1)-F(102)	1,932(5)	C(201)-C(202)	1,377(10)
I(1)-C(101)	2,072(7)	C(201)-C(206)	1,391(9)
I(1)-C(107)	2,113(7)	C(202)-C(203)	1,381(11)
F(103)-C(102)	1,338(8)	C(203)-C(204)	1,381(11)
F(104)-C(103)	1,324(8)	C(204)-C(205)	1,365(11)
F(105)-C(104)	1,313(8)	C(205)-C(206)	1,381(10)
F(106)-C(105)	1,334(8)	C(207)-C(208)	1,363(10)
F(107)-C(106)	1,314(8)	C(207)-C(212)	1,394(9)
F(108)-C(110)	1,335(9)	C(208)-C(209)	1,396(11)
C(101)-C(106)	1,385(9)	C(209)-C(210)	1,347(13)
C(101)-C(102)	1,389(9)	C(210)-C(211)	1,370(12)
C(102)-C(103)	1,371(10)	C(211)-C(212)	1,374(11)
C(103)-C(104)	1,383(10)	B(1)-F(11)	1,331(11)
C(104)-C(105)	1,374(11)	B(1)-F(13)	1,379(10)
C(105)-C(106)	1,386(10)	B(1)-F(14)	1,382(10)
C(107)-C(108)	1,351(11)	B(1)-F(12)	1,421(11)
C(107)-C(112)	1,385(12)	B(2)-F(21)	1,347(10)
C(108)-C(109)	1,398(11)	B(2)-F(23)	1,381(9)
C(109)-C(110)	1,367(12)	B(2)-F(22)	1,382(10)
C(110)-C(111)	1,351(13)	B(2)-F(24)	1,405(10)
C(111)-C(112)	1,375(12)	F(206)-C(205)	1,338(8)
I(2)-F(201)	1,909(4)	F(207)-C(206)	1,325(8)
I(2)-F(202)	1,923(4)		
I(2)-C(201)	2,063(7)	F(101)-I(1)-F(102)	167,24(19)
I(2)-C(207)	2,106(6)	F(101)-I(1)-C(101)	85,6(2)
F(203)-C(202)	1,337(8)	F(102)-I(1)-C(101)	84,0(2)
F(204)-C(203)	1,322(9)	F(101)-I(1)-C(107)	87,6(3)
F(205)-C(204)	1,317(9)	F(102)-I(1)-C(107)	86,9(2)

FortsetzungTabelle 60

C(101)-I(1)-C(107)	99,6(3))	C(106)-C(101)-I(1)	122,4(5)
C(106)-C(101)-C(102)	119,7(6)	C(102)-C(101)-I(1)	118,0(5)
F(103)-C(102)-C(103)	118,3(6)	C(201)-C(202)-C(203)	121,4(7)
F(103)-C(102)-C(101)	120,5(6)	F(204)-C(203)-C(202)	120,6(7)
C(103)-C(102)-C(101)	121,3(6)	F(204)-C(203)-C(204)	120,7(7)
F(104)-C(103)-C(102)	121,3(7)	C(202)-C(203)-C(204)	118,7(7)
F(104)-C(103)-C(104)	119,8(7)	F(205)-C(204)-C(205)	120,0(7)
C(102)-C(103)-C(104)	118,9(7)	F(205)-C(204)-C(203)	119,2(8)
F(105)-C(104)-C(105)	119,5(7)	C(205)-C(204)-C(203)	120,7(7)
F(105)-C(104)-C(103)	120,1(7)	F(206)-C(205)-C(204)	119,4(6)
C(105)-C(104)-C(103)	120,4(7)	F(206)-C(205)-C(206)	119,9(7)
F(106)-C(105)-C(104)	119,5(7)	C(204)-C(205)-C(206)	120,6(6)
F(106)-C(105)-C(106)	119,5(7)	F(207)-C(206)-C(205)	119,3(6)
C(104)-C(105)-C(106)	120,9(7)	F(207)-C(206)-C(201)	121,1(6)
F(107)-C(106)-C(101)	121,7(6)	C(205)-C(206)-C(201)	119,5(6)
F(107)-C(106)-C(105)	119,5(6)	C(208)-C(207)-C(212)	124,5(7)
C(101)-C(106)-C(105)	118,8(6)	C(208)-C(207)-I(2)	118,8(5)
C(108)-C(107)-C(112)	124,1(7)	C(212)-C(207)-I(2)	116,8(5)
C(108)-C(107)-I(1)	117,3(5)	C(207)-C(208)-C(209)	116,8(7)
C(112)-C(107)-I(1)	118,6(6)	C(210)-C(209)-C(208)	119,7(8)
C(107)-C(108)-C(109)	117,5(8)	F(208)-C(210)-C(209)	119,7(8)
C(110)-C(109)-C(108)	118,1(8)	F(208)-C(210)-C(211)	117,6(8)
F(108)-C(110)-C(111)	118,5(8)	C(209)-C(210)-C(211)	122,7(7)
F(108)-C(110)-C(109)	117,7(9)	C(210)-C(211)-C(212)	119,9(7)
C(111)-C(110)-C(109)	123,8(8)	C(211)-C(212)-C(207)	116,5(7)
C(110)-C(111)-C(112)	118,9(9)	F(11)-B(1)-F(13)	111,9(7)
C(111)-C(112)-C(107)	117,5(9)	F(11)-B(1)-F(14)	112,0(8)
F(201)-I(2)-F(202)	168,67(18)	F(13)-B(1)-F(14)	109,9(7)
F(201)-I(2)-C(201)	86,7(2)	F(11)-B(1)-F(12)	110,3(9)
F(202)-I(2)-C(201)	84,8(2)	F(13)-B(1)-F(12)	106,9(7)
F(201)-I(2)-C(207)	87,2(2)	F(14)-B(1)-F(12)	105,6(6)
F(202)-I(2)-C(207)	87,1(2)	F(21)-B(2)-F(23)	111,6(7)
C(201)-I(2)-C(207)	100,8(3)	F(21)-B(2)-F(22)	112,2(7)
C(202)-C(201)-C(206)	119,1(6)	F(23)-B(2)-F(22)	108,8(7)
C(202)-C(201)-I(2)	117,8(5)	F(21)-B(2)-F(24)	109,1(7)
C(206)-C(201)-I(2)	123,1(5)	F(23)-B(2)-F(24)	109,1(7)
F(203)-C(202)-C(201)	119,5(6)	F(22)-B(2)-F(24)	105,8(6)

Fortsetzung Tabelle 60

F(203)-C(202)-C(203) 119,1(7)

**Tabelle 61: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
[4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]^a.**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	22(1)	22(1)	29(1)	-6(1)	6(1)	2(1)
F(101)	54(3)	24(2)	37(2)	3(2)	6(2)	-2(2)
F(102)	32(2)	42(3)	33(2)	-3(2)	8(2)	-6(2)
F(103)	23(2)	55(3)	42(2)	-9(2)	6(2)	-12(2)
F(104)	41(3)	50(3)	48(3)	-21(2)	-4(2)	-15(2)
F(105)	39(2)	71(4)	35(2)	-24(2)	-1(2)	9(2)
F(106)	28(2)	88(4)	40(3)	-15(3)	13(2)	-10(2)
F(107)	27(2)	48(3)	41(2)	-12(2)	7(2)	-14(2)
F(108)	34(3)	87(4)	63(3)	-37(3)	-16(2)	11(3)
C(101)	23(3)	30(4)	29(3)	-9(3)	4(2)	0(3)
C(102)	20(3)	34(4)	32(3)	-7(3)	3(3)	0(3)
C(103)	26(3)	34(4)	39(4)	-13(3)	-4(3)	-4(3)
C(104)	28(3)	48(5)	28(3)	-10(3)	-2(3)	7(3)
C(105)	20(3)	54(5)	34(4)	-8(3)	7(3)	1(3)
C(106)	20(3)	40(4)	34(4)	-8(3)	2(3)	-7(3)
C(107)	20(3)	39(4)	23(3)	-10(3)	5(2)	0(3)
C(108)	28(4)	37(4)	51(5)	-15(4)	-3(3)	6(3)
C(109)	40(4)	41(5)	49(5)	-11(4)	-7(4)	12(4)
C(110)	28(4)	60(6)	39(4)	-24(4)	2(3)	5(4)
C(111)	36(4)	52(5)	49(5)	-18(4)	2(4)	-4(4)
C(112)	37(4)	58(6)	41(4)	9(4)	0(3)	9(4)
I(2)	21(1)	19(1)	28(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
F(201)	37(2)	20(2)	40(2)	-4(2)	8(2)	-4(2)
F(202)	41(2)	15(2)	26(2)	4(2)	11(2)	-8(2)
F(203)	22(2)	61(3)	47(3)	17(2)	10(2)	9(2)
F(204)	33(3)	99(5)	66(4)	50(3)	5(2)	14(3)
F(205)	42(3)	89(4)	38(3)	29(3)	5(2)	-9(3)
F(206)	32(2)	62(3)	38(2)	2(2)	18(2)	-2(2)
F(207)	24(2)	35(2)	39(2)	1(2)	10(2)	3(2)
F(208)	36(3)	85(4)	54(3)	-3(3)	-14(2)	2(3)
C(201)	20(3)	25(3)	32(3)	-1(3)	7(2)	-5(2)

Fortsetzung Tabelle 61

C(202)	20(3)	46(5)	35(4)	8(3)	3(3)	1(3)
C(203)	25(3)	58(5)	41(4)	17(4)	-2(3)	0(3)
C(204)	31(4)	58(5)	26(3)	10(3)	1(3)	-11(4)
C(205)	23(3)	40(4)	31(3)	-1(3)	8(3)	-8(3)
C(206)	21(3)	19(3)	33(3)	-4(3)	3(2)	-1(2)
C(207)	22(3)	20(3)	27(3)	2(2)	3(2)	4(2)
C(208)	30(4)	20(3)	52(5)	0(3)	-7(3)	3(3)
C(209)	43(5)	46(5)	48(5)	-8(4)	-10(4)	-12(4)
C(210)	34(4)	52(5)	25(3)	0(3)	1(3)	-1(4)
C(211)	37(4)	39(4)	51(5)	4(4)	-3(3)	17(4)
C(212)	43(4)	16(3)	59(5)	2(3)	1(4)	5(3)
B(1)	40(5)	35(5)	37(4)	-9(4)	9(4)	4(4)
F(11)	67(4)	104(6)	125(6)	-66(5)	-27(4)	-14(4)
F(12)	100(5)	38(3)	71(4)	-3(3)	50(4)	-2(3)
F(13)	40(3)	80(4)	49(3)	4(3)	13(2)	25(3)
F(14)	41(2)	41(3)	41(2)	-8(2)	10(2)	4(2)
B(2)	22(3)	38(5)	34(4)	-10(3)	1(3)	9(3)
F(21)	64(4)	57(4)	64(4)	-18(3)	-25(3)	-1(3)
F(22)	86(4)	37(3)	56(3)	-2(2)	31(3)	3(3)
F(23)	37(3)	82(4)	51(3)	2(3)	5(2)	32(3)
F(24)	44(3)	35(3)	43(3)	-11(2)	8(2)	-1(2)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 62: Wasserstoff-Koordinaten (x 10⁴) und isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [4-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

	x	y	z	U(eq)
H(10A)	7893	6683	2870	47
H(10B)	9495	6525	3466	53
H(11A)	9804	9792	3431	55
H(11B)	8230	9965	2833	55
H(20A)	7100	12633	7153	42
H(20B)	5517	12644	6530	56
H(21A)	5303	15879	6796	51
H(21B)	6880	15926	7400	47

7.3.7 [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄]·0,5 CH₂Cl₂ (Modifikation a)

Tabelle 63: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	3009(1)	3771(1)	4318(1)	16(1)
F(1)	5420(1)	1862(3)	5320(2)	47(1)
F(2)	3067(1)	5614(2)	4226(1)	24(1)
F(3)	3017(1)	1918(2)	4222(1)	22(1)
F(4)	1772(1)	5054(2)	3252(2)	25(1)
F(5)	1189(1)	5161(2)	1472(2)	29(1)
F(6)	1793(1)	4091(3)	282(2)	33(1)
F(7)	2927(1)	2775(2)	851(1)	28(1)
F(8)	3469(1)	2545(2)	2603(2)	25(1)
C(1)	4010(2)	3705(4)	4340(2)	21(1)
C(2)	4376(2)	2753(4)	4844(3)	24(1)
C(3)	5029(2)	2739(4)	4820(3)	30(1)
C(4)	5291(2)	3575(4)	4316(3)	31(1)
C(5)	4897(2)	4510(4)	3820(3)	27(1)
C(6)	4242(2)	4600(4)	3832(3)	23(1)
C(7)	2628(2)	3816(4)	2950(2)	18(1)
C(8)	2047(2)	4485(4)	2655(3)	20(1)
C(9)	1755(2)	4549(4)	1758(3)	22(1)
C(10)	2057(2)	3973(4)	1149(3)	23(1)
C(11)	2635(2)	3307(4)	1437(3)	21(1)
C(12)	2919(2)	3209(4)	2339(2)	20(1)
B(1)	3571(2)	6468(4)	1635(3)	19(1)
F(11)	4209(1)	6677(3)	2056(2)	33(1)
F(12)	3520(1)	5379(2)	1075(2)	25(1)
F(13)	3326(1)	7518(2)	1057(2)	23(1)
F(14)	3189(1)	6307(2)	2244(2)	27(1)
C(100) sof = 0.5	0	4384(9)	2500	67(3)
Cl(1)	339(1)	5283(2)	3468(2)	119(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 64: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

I(1)-F(2)	1,928(2)	C(7)-I(1)-C(1)	99,46(14)
I(1)-F(3)	1,932(2)	C(6)-C(1)-C(2)	125,4(4)
I(1)-C(7)	2,066(3)	C(6)-C(1)-I(1)	117,3(3)
I(1)-C(1)	2,101(4)	C(2)-C(1)-I(1)	117,3(3)
F(1)-C(3)	1,342(5)	C(1)-C(2)-C(3)	114,9(4)
F(4)-C(8)	1,333(4)	F(1)-C(3)-C(4)	118,8(4)
F(5)-C(9)	1,330(4)	F(1)-C(3)-C(2)	118,1(4)
F(6)-C(10)	1,323(4)	C(4)-C(3)-C(2)	123,1(4)
F(7)-C(11)	1,324(4)	C(3)-C(4)-C(5)	119,2(4)
F(8)-C(12)	1,327(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120,6(4)
C(1)-C(6)	1,375(5)	C(1)-C(6)-C(5)	116,7(4)
C(1)-C(2)	1,376(6)	C(8)-C(7)-C(12)	120,1(3)
C(2)-C(3)	1,383(5)	C(8)-C(7)-I(1)	116,5(3)
C(3)-C(4)	1,365(6)	C(12)-C(7)-I(1)	123,4(3)
C(4)-C(5)	1,384(6)	F(4)-C(8)-C(9)	120,3(3)
C(5)-C(6)	1,387(5)	F(4)-C(8)-C(7)	119,3(3)
C(7)-C(8)	1,386(5)	C(9)-C(8)-C(7)	120,4(3)
C(7)-C(12)	1,388(5)	F(5)-C(9)-C(8)	120,7(4)
C(8)-C(9)	1,370(5)	F(5)-C(9)-C(10)	120,0(3)
C(9)-C(10)	1,384(6)	C(8)-C(9)-C(10)	119,3(3)
C(10)-C(11)	1,380(6)	F(6)-C(10)-C(11)	119,9(4)
C(11)-C(12)	1,378(5)	F(6)-C(10)-C(9)	119,3(4)
B(1)-F(11)	1,364(5)	C(11)-C(10)-C(9)	120,8(3)
B(1)-F(14)	1,380(5)	F(7)-C(11)-C(12)	119,5(3)
B(1)-F(12)	1,410(5)	F(7)-C(11)-C(10)	120,6(3)
B(1)-F(13)	1,425(5)	C(12)-C(11)-C(10)	120,0(3)
C(100)-Cl(1)#1	1,759(5)	F(8)-C(12)-C(11)	119,1(3)
C(100)-Cl(1)	1,759(5)	F(8)-C(12)-C(7)	121,5(3)
		C(11)-C(12)-C(7)	119,4(3)
Cl(1)#1-C(100)-Cl(1)	115,8(5)	F(11)-B(1)-F(14)	111,4(3)
F(2)-I(1)-F(3)	169,60(9)	F(11)-B(1)-F(12)	110,0(3)
F(2)-I(1)-C(7)	85,35(12)	F(14)-B(1)-F(12)	110,0(3)
F(3)-I(1)-C(7)	87,29(12)	F(11)-B(1)-F(13)	110,2(3)
F(2)-I(1)-C(1)	87,29(13)	F(14)-B(1)-F(13)	109,4(3)
F(3)-I(1)-C(1)	86,68(12)	F(12)-B(1)-F(13)	105,7(3)

Symmetrietransformationen zur Erzeugung äquivalenter Atome

#1: -x, y, -z+1/2

Tabelle 65: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]^{\text{a}}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	18(1)	17(1)	14(1)	0(1)	5(1)	0(1)
F(1)	27(1)	52(2)	61(2)	19(2)	9(1)	14(1)
F(2)	31(1)	17(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
F(3)	24(1)	18(1)	24(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
F(4)	26(1)	26(1)	25(1)	2(1)	10(1)	6(1)
F(5)	21(1)	29(1)	31(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
F(6)	38(1)	39(2)	17(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
F(7)	37(1)	31(1)	18(1)	-8(1)	9(1)	-2(1)
F(8)	23(1)	26(1)	23(1)	-4(1)	3(1)	6(1)
C(1)	18(2)	24(2)	21(2)	-7(2)	5(1)	-4(2)
C(2)	24(2)	24(2)	26(2)	-3(2)	8(2)	-2(2)
C(3)	24(2)	33(2)	31(2)	-2(2)	5(2)	3(2)
C(4)	20(2)	40(3)	34(2)	-9(2)	9(2)	-5(2)
C(5)	28(2)	32(2)	23(2)	-8(2)	12(2)	-13(2)
C(6)	25(2)	26(2)	18(2)	-1(2)	4(2)	-3(2)
C(7)	18(2)	19(2)	16(2)	1(2)	3(1)	-4(1)
C(8)	20(2)	19(2)	22(2)	0(2)	7(1)	0(1)
C(9)	19(2)	20(2)	24(2)	4(2)	0(1)	-1(1)
C(10)	27(2)	22(2)	17(2)	-2(2)	-1(1)	-7(2)
C(11)	27(2)	19(2)	18(2)	-6(2)	6(2)	-6(2)
C(12)	21(2)	19(2)	21(2)	-4(2)	6(1)	-2(1)
B(1)	21(2)	17(2)	21(2)	0(2)	7(2)	1(2)
F(11)	22(1)	40(2)	34(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
F(12)	33(1)	21(1)	24(1)	-3(1)	8(1)	2(1)
F(13)	25(1)	23(1)	22(1)	4(1)	8(1)	2(1)
F(14)	33(1)	30(1)	22(1)	5(1)	13(1)	6(1)
C(100)	69(6)	43(5)	98(8)	0	36(5)	0
Cl(1)	61(1)	112(2)	204(3)	-87(2)	70(2)	-34(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 66: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4195	2150	5183	29
H(4A)	5740	3516	4306	37
H(5A)	5077	5095	3468	33
H(6A)	3967	5248	3506	28
H(10A)	345	3820	2370	81

7.3.8 $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$ (Modifikation b)

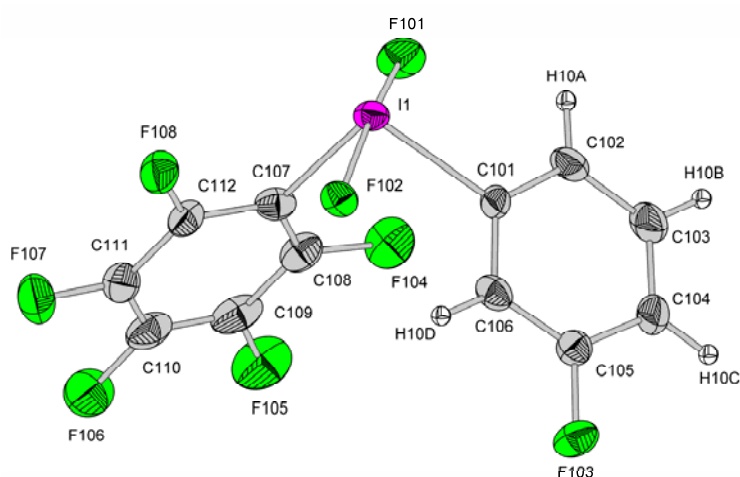


Abbildung 40: Molekülstruktur (Modifikation b) des $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kations. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

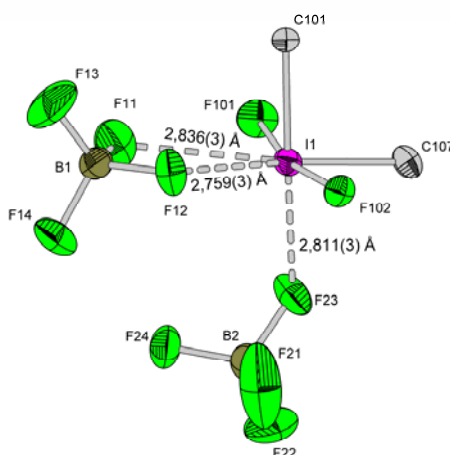


Abbildung 41: Molekülstruktur des $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2]^+$ -Kations (Modifikation b) mit drei intermolekularen I-F-Kontakten.

Tabelle 67: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	-1056(1)	-8379(1)	-4364(1)	23(1)
F(101)	172(2)	-8009(2)	-3796(2)	38(1)
F(102)	-2445(2)	-8510(2)	-4838(1)	25(1)
F(103)	-2685(2)	-5183(2)	-5689(2)	35(1)
F(104)	-990(2)	-6424(2)	-3288(2)	44(1)
F(105)	-2245(3)	-5887(2)	-2106(2)	55(1)
F(106)	-3849(3)	-7039(2)	-1661(2)	57(1)
F(107)	-4209(3)	-8784(2)	-2352(2)	52(1)
F(108)	-2923(2)	-9385(2)	-3501(2)	35(1)
C(101)	-958(3)	-6997(3)	-4914(2)	24(1)
C(102)	29(3)	-6579(4)	-4987(3)	30(1)
C(103)	77(4)	-5668(4)	-5328(3)	37(1)
C(104)	-825(4)	-5191(3)	-5579(3)	33(1)
C(105)	-1792(4)	-5655(3)	-5470(2)	26(1)
C(106)	-1887(3)	-6568(3)	-5144(2)	25(1)
C(107)	-1926(4)	-7933(3)	-3407(2)	26(1)
C(108)	-1746(4)	-7036(3)	-3041(3)	32(1)
C(109)	-2391(4)	-6758(4)	-2445(3)	37(1)
C(110)	-3219(5)	-7334(4)	-2221(3)	38(1)
C(111)	-3406(4)	-8227(4)	-2569(3)	36(1)
C(112)	-2747(4)	-8527(3)	-3171(2)	27(1)
I(2)	-3696(1)	-3384(1)	-4818(1)	23(1)
F(201)	-5129(2)	-3031(2)	-4580(1)	28(1)
F(202)	-2169(2)	-3434(2)	-4945(1)	33(1)
F(203)	-5369(3)	-688(3)	-6669(2)	58(1)
F(204)	-4095(2)	-1342(2)	-3873(1)	27(1)
F(205)	-3443(3)	-813(2)	-2453(2)	36(1)
F(206)	-2326(2)	-2091(2)	-1578(1)	37(1)
F(207)	-1876(2)	-3907(2)	-2096(2)	40(1)
F(208)	-2514(2)	-4456(2)	-3531(2)	35(1)
C(201)	-3640(3)	-2073(3)	-5473(2)	24(1)
C(202)	-2685(3)	-1561(4)	-5514(2)	32(1)
C(203)	-2685(4)	-713(4)	-5965(3)	35(1)
C(204)	-3591(4)	-419(3)	-6359(3)	38(1)

Fortsetzung Tabelle 67

C(205)	-4501(4)	-978(4)	-6291(3)	35(1)
C(206)	-4558(3)	-1807(3)	-5846(2)	28(1)
C(207)	-3322(3)	-2912(3)	-3722(2)	22(1)
C(208)	-3568(3)	-1994(3)	-3441(2)	23(1)
C(209)	-3242(3)	-1722(3)	-2710(2)	23(1)
C(210)	-2667(4)	-2363(3)	-2267(2)	27(1)
C(211)	-2421(3)	-3289(3)	-2544(2)	28(1)
C(212)	-2747(3)	-3562(3)	-3268(3)	26(1)
B(1)	-4763(5)	-5890(4)	-4004(3)	33(1)
F(11)	-4271(2)	-6181(3)	-4705(2)	54(1)
F(12)	-5834(2)	-6073(2)	-4113(2)	40(1)
F(13)	-4395(4)	-6402(3)	-3402(2)	88(1)
F(14)	-4605(3)	-4896(2)	-3914(2)	50(1)
B(2)	-655(4)	-830(4)	-3564(3)	34(1)
F(21)	-1448(3)	-1045(4)	-4045(3)	104(2)
F(22)	-719(4)	-1463(3)	-2940(3)	86(1)
F(23)	-734(3)	110(2)	-3280(2)	45(1)
F(24)	314(3)	-970(2)	-3911(2)	50(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 68: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IF₂][BF₄].

I(1)-F(101)	1,903(3)	C(205)-C(206)	1,365(6)
I(1)-F(102)	1,943(2)	C(207)-C(208)	1,373(6)
I(1)-C(107)	2,080(4)	C(207)-C(212)	1,387(6)
I(1)-C(101)	2,108(4)	C(208)-C(209)	1,383(5)
F(103)-C(105)	1,350(5)	C(209)-C(210)	1,369(6)
F(104)-C(108)	1,335(6)	C(210)-C(211)	1,380(6)
F(105)-C(109)	1,333(5)	C(211)-C(212)	1,373(6)
F(106)-C(110)	1,318(6)	B(1)-F(13)	1,337(6)
F(107)-C(111)	1,317(6)	B(1)-F(14)	1,372(6)
F(108)-C(112)	1,315(5)	B(1)-F(12)	1,388(6)
C(101)-C(106)	1,368(6)	B(1)-F(11)	1,421(7)
C(101)-C(102)	1,374(6)	B(2)-F(21)	1,334(7)
C(102)-C(103)	1,370(7)	B(2)-F(23)	1,371(6)
C(103)-C(104)	1,380(7)	B(2)-F(24)	1,376(6)
C(104)-C(105)	1,386(6)	B(2)-F(22)	1,383(7)

Fortsetzung Tabelle 68

C(105)-C(106)	1,366(6)	C(205)-C(206)-C(201)	116,0(4)
C(107)-C(112)	1,374(6)	F(101)-I(1)-F(102)	167,66(11)
C(107)-C(108)	1,390(6)	F(101)-I(1)-C(107)	86,57(15)
C(108)-C(109)	1,369(7)	F(102)-I(1)-C(107)	83,58(14)
C(109)-C(110)	1,362(8)	F(101)-I(1)-C(101)	87,24(15)
C(110)-C(111)	1,373(7)	F(102)-I(1)-C(101)	86,72(14)
C(111)-C(112)	1,396(6)	C(107)-I(1)-C(101)	97,69(16)
I(2)-F(201)	1,915(2)	C(107)-I(1)-C(101)	97,69(16)
I(2)-F(202)	1,940(2)	C(106)-C(101)-C(102)	125,0(4)
I(2)-C(207)	2,061(4)	C(106)-C(101)-I(1)	117,4(3)
I(2)-C(201)	2,110(4)	C(102)-C(101)-I(1)	117,5(3)
F(203)-C(205)	1,336(6)	C(103)-C(102)-C(101)	116,9(4)
F(204)-C(208)	1,336(5)	C(102)-C(103)-C(104)	121,5(4)
F(205)-C(209)	1,335(5)	C(103)-C(104)-C(105)	118,0(4)
F(206)-C(210)	1,323(5)	F(103)-C(105)-C(106)	118,2(4)
F(207)-C(211)	1,333(5)	F(103)-C(105)-C(104)	118,8(4)
F(208)-C(212)	1,330(5)	C(106)-C(105)-C(104)	123,0(4)
C(201)-C(206)	1,375(6)	C(105)-C(106)-C(101)	115,5(4)
C(201)-C(202)	1,392(6)	C(112)-C(107)-C(108)	120,0(4)
C(202)-C(203)	1,392(7)	C(112)-C(107)-I(1)	117,7(3)
C(203)-C(204)	1,390(8)	C(108)-C(107)-I(1)	122,1(3)
C(204)-C(205)	1,382(7)	F(104)-C(108)-C(109)	119,7(4)
		C(208)-C(207)-C(212)	119,5(4)
F(104)-C(108)-C(107)	121,0(4)	C(208)-C(207)-I(2)	123,9(3)
C(109)-C(108)-C(107)	119,2(5)	C(212)-C(207)-I(2)	116,5(3)
F(105)-C(109)-C(110)	119,3(5)	F(204)-C(208)-C(207)	120,9(4)
F(105)-C(109)-C(108)	119,7(5)	F(204)-C(208)-C(209)	119,0(4)
C(110)-C(109)-C(108)	120,9(4)	C(207)-C(208)-C(209)	120,0(4)
F(106)-C(110)-C(109)	119,9(5)	F(205)-C(209)-C(210)	120,0(4)
F(106)-C(110)-C(111)	119,2(5)	F(205)-C(209)-C(208)	119,8(4)
C(109)-C(110)-C(111)	120,9(5)	C(210)-C(209)-C(208)	120,2(4)
F(107)-C(111)-C(110)	120,8(4)	F(206)-C(210)-C(209)	120,1(4)
F(107)-C(111)-C(112)	120,3(5)	F(206)-C(210)-C(211)	119,7(4)
C(110)-C(111)-C(112)	118,8(5)	C(209)-C(210)-C(211)	120,1(4)
F(108)-C(112)-C(107)	121,1(4)	F(207)-C(211)-C(212)	121,2(4)
F(108)-C(112)-C(111)	118,8(4)	F(207)-C(211)-C(210)	119,0(4)
C(107)-C(112)-C(111)	120,1(4)	C(212)-C(211)-C(210)	119,7(4)

Fortsetzung Tabelle 68

F(201)-I(2)-F(202)	166,03(12)	F(208)-C(212)-C(211)	119,6(4)
F(201)-I(2)-C(207)	86,51(14)	F(208)-C(212)-C(207)	120,1(4)
F(202)-I(2)-C(207)	83,58(13)	C(211)-C(212)-C(207)	120,4(4)
F(201)-I(2)-C(201)	86,40(14)	F(13)-B(1)-F(14)	111,7(5)
F(202)-I(2)-C(201)	86,29(14)	F(13)-B(1)-F(12)	110,5(5)
C(207)-I(2)-C(201)	103,12(16)	F(14)-B(1)-F(12)	109,4(4)
C(206)-C(201)-C(202)	125,0(4)	F(13)-B(1)-F(11)	111,9(5)
C(206)-C(201)-I(2)	116,5(3)	F(14)-B(1)-F(11)	107,9(4)
C(202)-C(201)-I(2)	118,5(3)	F(12)-B(1)-F(11)	105,1(4)
C(203)-C(202)-C(201)	116,2(4)	F(21)-B(2)-F(23)	111,9(5)
C(204)-C(203)-C(202)	120,9(4)	F(21)-B(2)-F(24)	111,2(5)
C(205)-C(204)-C(203)	119,0(4)	F(23)-B(2)-F(24)	110,4(4)
F(203)-C(205)-C(206)	118,5(4)	F(21)-B(2)-F(22)	108,1(5)
F(203)-C(205)-C(204)	118,5(4)	F(23)-B(2)-F(22)	107,0(4)
C(206)-C(205)-C(204)	122,9(5)	F(24)-B(2)-F(22)	108,0(5)

Tabelle 69: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
 $[\text{3-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]^{\text{a}}$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	18(1)	20(1)	30(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
F(101)	25(1)	41(2)	49(2)	4(1)	-16(1)	1(1)
F(102)	17(1)	30(1)	28(1)	-1(1)	-5(1)	-3(1)
F(103)	34(2)	31(1)	40(2)	5(1)	-9(1)	6(1)
F(104)	49(2)	33(2)	49(2)	-10(1)	-8(1)	-11(1)
F(105)	87(3)	35(2)	43(2)	-19(2)	-7(2)	5(2)
F(106)	82(3)	53(2)	36(2)	0(1)	21(2)	23(2)
F(107)	56(2)	42(2)	56(2)	7(2)	28(2)	-1(2)
F(108)	44(2)	24(1)	36(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
C(101)	26(2)	16(2)	29(2)	0(2)	7(2)	-2(2)
C(102)	16(2)	31(2)	45(2)	1(2)	4(2)	1(2)
C(103)	26(2)	26(2)	59(3)	0(2)	12(2)	-6(2)
C(104)	35(3)	23(2)	40(3)	4(2)	11(2)	-4(2)
C(105)	28(2)	26(2)	24(2)	0(2)	3(2)	3(2)
C(106)	19(2)	26(2)	31(2)	-5(2)	2(2)	-3(2)
C(107)	28(2)	26(2)	23(2)	-5(2)	-4(2)	6(2)
C(108)	36(3)	27(2)	33(2)	2(2)	-9(2)	0(2)

Fortsetzung Tabelle 69

C(109)	61(3)	26(3)	25(2)	-8(2)	-11(2)	13(2)
C(110)	57(3)	34(3)	22(2)	3(2)	0(2)	19(2)
C(111)	40(3)	40(3)	28(2)	10(2)	6(2)	9(2)
C(112)	34(2)	23(2)	25(2)	4(2)	-2(2)	2(2)
I(2)	18(1)	24(1)	27(1)	-5(1)	-3(1)	1(1)
F(201)	14(1)	36(1)	34(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
F(202)	20(1)	39(2)	40(1)	-8(1)	1(1)	7(1)
F(203)	40(2)	59(2)	73(2)	29(2)	-12(2)	2(2)
F(204)	30(1)	24(1)	28(1)	5(1)	-1(1)	7(1)
F(205)	61(2)	23(1)	24(1)	-5(1)	8(1)	5(1)
F(206)	47(2)	42(2)	22(1)	-1(1)	-6(1)	0(1)
F(207)	42(2)	34(2)	45(2)	10(1)	-13(1)	7(1)
F(208)	36(2)	23(1)	46(2)	-7(1)	-9(1)	7(1)
C(201)	21(2)	26(2)	26(2)	-3(2)	1(2)	-1(2)
C(202)	24(2)	46(3)	26(2)	-8(2)	-3(2)	-4(2)
C(203)	37(3)	38(3)	30(2)	-7(2)	7(2)	-16(2)
C(204)	50(3)	29(2)	33(2)	-1(2)	11(2)	-6(2)
C(205)	29(2)	39(3)	35(3)	3(2)	-6(2)	5(2)
C(206)	21(2)	27(2)	35(2)	0(2)	-4(2)	-3(2)
C(207)	19(2)	27(2)	19(2)	2(2)	-2(2)	1(2)
C(208)	20(2)	24(2)	24(2)	3(2)	2(2)	0(2)
C(209)	29(2)	18(2)	23(2)	0(2)	6(2)	-1(2)
C(210)	28(2)	28(2)	24(2)	2(2)	1(2)	-3(2)
C(211)	29(2)	24(2)	29(2)	6(2)	-4(2)	-3(2)
C(212)	23(2)	17(2)	38(2)	0(2)	0(2)	2(2)
B(1)	30(3)	31(3)	37(3)	4(2)	-3(2)	1(2)
F(11)	30(2)	60(2)	73(2)	-18(2)	11(2)	-2(1)
F(12)	30(2)	55(2)	35(2)	-13(1)	2(1)	-10(1)
F(13)	92(3)	84(3)	87(3)	40(2)	-45(3)	10(3)
F(14)	58(2)	28(2)	64(2)	-2(2)	2(2)	-14(2)
B(2)	31(3)	36(3)	34(3)	-7(2)	1(2)	-3(2)
F(21)	44(2)	181(5)	89(3)	-90(3)	-16(2)	9(3)
F(22)	117(4)	50(2)	90(3)	26(2)	40(3)	-10(2)
F(23)	59(2)	35(2)	41(2)	-4(1)	-1(2)	20(2)
F(24)	38(2)	53(2)	58(2)	-26(2)	19(2)	-13(2)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 70: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IF}_2][\text{BF}_4]$.

	x	y	z	U(eq)
H(10A)	648	-6906	-4810	36
H(10B)	747	-5359	-5393	44
H(10C)	-784	-4563	-5819	39
H(10D)	-2553	-6883	-5081	30
H(20A)	-2069	-1778	-5249	39
H(20B)	-2057	-330	-6005	42
H(20C)	-3584	158	-6670	45
H(20D)	-5194	-2176	-5796	33

7.3.9 $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Tabelle 71: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[3\text{-FC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{F}_5)\text{IO}][\text{BF}_4]$.

	x	y	z	U(eq) ^a
I(1)	10033(1)	106(1)	1144(1)	16(1)
F(1)	10434(1)	2823(1)	982(1)	29(1)
F(2)	8551(2)	4482(1)	459(1)	43(1)
F(3)	5759(2)	3976(1)	158(1)	43(1)
F(4)	4815(1)	1823(1)	358(1)	37(1)
F(5)	6688(1)	135(1)	818(1)	28(1)
F(6)	11067(2)	2349(1)	4196(1)	45(1)
O(1)	11257(1)	471(1)	367(1)	21(1)
C(1)	8591(2)	1452(2)	926(1)	18(1)
C(2)	9057(2)	2565(2)	828(1)	22(1)
C(3)	8105(2)	3412(2)	564(1)	29(1)
C(4)	6680(2)	3151(2)	407(1)	29(1)
C(5)	6198(2)	2057(2)	504(1)	26(1)
C(6)	7155(2)	1201(2)	753(1)	22(1)
C(7)	11276(2)	891(2)	2193(1)	19(1)
C(8)	10660(2)	1371(2)	2879(1)	23(1)
C(9)	11605(2)	1858(2)	3511(1)	29(1)
C(10)	13048(2)	1878(2)	3472(1)	32(1)
C(11)	13602(2)	1381(2)	2771(2)	31(1)

Fortsetzung Tabelle 71

C(12)	12713(2)	877(2)	2112(1)	25(1)
B(1)	12998(2)	-2135(2)	1774(2)	25(1)
F(11)	13293(2)	-2113(2)	2648(1)	65(1)
F(12)	14023(2)	-1541(1)	1397(1)	44(1)
F(13)	12934(2)	-3250(1)	1483(1)	45(1)
F(14)	11677(2)	-1628(1)	1550(1)	57(1)
N(100)	8340(2)	-411(2)	2432(1)	30(1)
C(100)	7528(2)	-655(2)	2889(1)	26(1)
C(101)	6487(3)	-958(2)	3481(2)	36(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} definiert.

Tabelle 72: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] in [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].

I(1)-O(1)	1,8033(12)	F(1)-C(2)-C(3)	119,34(18)
I(1)-C(1)	2,0879(17)	F(1)-C(2)-C(1)	120,41(16)
I(1)-C(7)	2,1241(17)	C(3)-C(2)-C(1)	120,25(18)
F(1)-C(2)	1,334(2)	F(2)-C(3)-C(2)	120,4(2)
F(2)-C(3)	1,335(2)	F(2)-C(3)-C(4)	120,02(19)
F(3)-C(4)	1,331(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119,57(19)
F(4)-C(5)	1,333(2)	F(3)-C(4)-C(5)	119,6(2)
F(5)-C(6)	1,329(2)	F(3)-C(4)-C(3)	119,4(2)
F(6)-C(9)	1,352(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121,04(18)
C(1)-C(2)	1,387(2)	F(4)-C(5)-C(4)	120,18(18)
C(1)-C(6)	1,389(3)	F(4)-C(5)-C(6)	120,33(19)
C(2)-C(3)	1,374(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119,49(19)
C(3)-C(4)	1,379(3)	F(5)-C(6)-C(5)	119,21(18)
C(4)-C(5)	1,372(3)	F(5)-C(6)-C(1)	120,61(17)
C(5)-C(6)	1,379(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120,18(18)
C(7)-C(12)	1,376(3)	C(12)-C(7)-C(8)	124,62(17)
C(7)-C(8)	1,382(3)	C(12)-C(7)-I(1)	113,71(13)
C(8)-C(9)	1,385(3)	C(8)-C(7)-I(1)	121,66(14)
C(9)-C(10)	1,371(3)	C(7)-C(8)-C(9)	115,07(18)
C(10)-C(11)	1,382(3)	F(6)-C(9)-C(10)	118,63(18)
C(11)-C(12)	1,392(3)	F(6)-C(9)-C(8)	117,9(2)
B(1)-F(11)	1,361(3)	C(10)-C(9)-C(8)	123,50(19)
B(1)-F(12)	1,369(3)	C(9)-C(10)-C(11)	118,75(19)
B(1)-F(13)	1,380(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120,8(2)
B(1)-F(14)	1,395(3)	C(7)-C(12)-C(11)	117,28(19)

Fortsetzung Tabelle 72

N(100)-C(100)	1,131(3)	F(11)-B(1)-F(12)	109,44(19)
C(100)-C(101)	1,454(3)	F(11)-B(1)-F(13)	110,10(19)
		F(12)-B(1)-F(13)	110,41(18)
O(1)-I(1)-C(1)	99,40(7)	F(11)-B(1)-F(14)	109,5(2)
O(1)-I(1)-C(7)	93,97(7)	F(12)-B(1)-F(14)	109,30(17)
C(1)-I(1)-C(7)	95,91(7)	F(13)-B(1)-F(14)	108,06(18)
C(2)-C(1)-C(6)	119,44(17)	N(100)-C(100)-C(101)	179,4(2)
C(2)-C(1)-I(1)	121,09(14)	C(6)-C(1)-I(1)	118,80(13)

**Tabelle 73: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für
[3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄]^a.**

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	15(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
F(1)	30(1)	24(1)	30(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
F(2)	61(1)	19(1)	48(1)	5(1)	6(1)	5(1)
F(3)	47(1)	43(1)	40(1)	12(1)	10(1)	30(1)
F(4)	20(1)	57(1)	34(1)	4(1)	2(1)	11(1)
F(5)	20(1)	29(1)	33(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
F(6)	57(1)	52(1)	26(1)	-19(1)	-2(1)	4(1)
O(1)	17(1)	29(1)	18(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(1)	20(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
C(2)	25(1)	24(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	44(1)	20(1)	22(1)	1(1)	6(1)	6(1)
C(4)	35(1)	34(1)	20(1)	4(1)	5(1)	19(1)
C(5)	20(1)	40(1)	17(1)	0(1)	2(1)	9(1)
C(6)	24(1)	26(1)	16(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(7)	21(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	-4(1)	-1(1)
C(8)	26(1)	23(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(9)	41(1)	25(1)	18(1)	-4(1)	-3(1)	2(1)
C(10)	36(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	-14(1)	-4(1)
C(11)	22(1)	31(1)	39(1)	0(1)	-8(1)	-4(1)
C(12)	21(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
B(1)	23(1)	27(1)	24(1)	4(1)	1(1)	5(1)
F(11)	83(1)	90(1)	22(1)	3(1)	7(1)	-8(1)
F(12)	41(1)	45(1)	48(1)	2(1)	18(1)	-6(1)
F(13)	49(1)	24(1)	60(1)	0(1)	3(1)	7(1)

Fortsetzung Tabelle 73

F(14)	27(1)	27(1)	114(2)	1(1)	-13(1)	8(1)
N(100)	33(1)	32(1)	25(1)	-1(1)	6(1)	-4(1)
C(100)	28(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(101)	36(1)	33(1)	42(1)	2(1)	18(1)	-4(1)

^a Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als:

$$\exp(-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2 U_{12}hka^*b^* + 2 U_{13}hla^*c^* + 2 U_{23}klb^*c^*)).$$

Tabelle 74: Wasserstoff-Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für [3-FC₆H₄(C₆F₅)IO][BF₄].

	x	y	z	U(eq)
H(8A)	9662	1366	2914	28
H(10D)	13657	2227	3918	38
H(11A)	14601	1383	2738	38
H(12A)	13083	536	1626	30
H(10A)	6291	-290	3832	54
H(10B)	6861	-1579	3859	54
H(10C)	5605	-1208	3150	54

Curriculum vitae

Persönliche Daten:

Name:	André Wenda
Geboren:	14.05.1973 in Oberhausen
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	Deutsch

Schulischer Werdegang:

08/1979 – 07/1983	Overbergschule, Oberhausen
08/1983 – 06/1992	Gesamtschule Osterfeld, Oberhausen
	Abschluss: Abitur

Berufsausbildung:

09/1992 – 01/1995	Chemikant, Veba Oel AG, Gelsenkirchen
-------------------	---------------------------------------

Zivildienst:

05/1995 – 07/1996	Arbeiter-Samariter-Bund, Regionalverband Oberhausen e.V.
-------------------	---

Hochschulstudium:

10/1996 – 05/2001	Grundstudium der Chemie, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
06/2001 – 11/2003	Hauptstudium der Chemie, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg
02/2004 – 09/2004	Diplomarbeit im Fach Anorganische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. H.-J. Frohn, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Thema: Bis(pentafluorphenyl)difluorod(V)- tetrafluoroborat: gezielte Synthese und erste Reaktivitäten

seit 12/2004 Promotion im Fach Anorganische Chemie, Arbeitskreis
 Prof. Dr. H.-J. Frohn, Universität Duisburg-Essen, Campus
 Duisburg, Thema: Synthese, Strukturen und Reaktivitäten
 Polyvalenter Iod(V)-Verbindungen

Berufliche Erfahrung:

02/1995 – 04/1995	} Veba Oel AG, Gelsenkirchen
08/1996 – 09/1996	
09/2001 – 11/2001	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH, Studentische Hilfskraft unter Leitung von Dr. Dipl.-Ing. D. Stetter
02/2004 – 09/2004	Studentische Hilfskraft in der Anorganischen Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H.-J. Frohn, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg
02/2005 – 12/2007	Wissenschaftlicher Angestellter in der Anorganischen Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H.-J. Frohn, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg
seit 01/2008	Wissenschaftlicher Angestellter in Kooperation mit der Firma Merck KGaA, Bereich: Elektrochemische Fluorierungen sowie Forschung und Applikationen auf dem Themengebiet „Ionische Flüssigkeiten“ unter Leitung von Prof. Dr. H. Willner (Bergische Universität Wuppertal) und Dr. N. V. Ignat'ev (Merck KGaA)